

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] A negative electrode which is a battery cell and contains (a) metal or a metal ion, and (b) (i) simple substance sulfur, At least one sort in metallic sulfide and metal polysulfide An electrolysis active substance containing sulfur of a gestalt, and (ii) conductive substance An anode containing a mixture, (c) (i) chemical formula  $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$  (the range of 2-10,  $R_1$ , and  $R_2$  among a formula  $n$ ) an alkyl group, an alkoxy group, and a substituted alkyl group -- same or different basis chosen from a group which consists of a \*\*\*\*\* alkoxy group -- it is -- a main solvent expressed and an assistant solvent which has about 15 or more (ii)s donor number A battery cell containing an included liquid electrolyte.

[Claim 2] The battery cell according to claim 1 corresponding to [ not less than about 10% of sulfur of an anode is used above 50 cycles, and ] 1,675 mAh/g from sulfur in a battery cell in a capacity factor of 100 %.

[Claim 3] The battery cell according to claim 2 by which not less than about 20% of sulfur in an anode is used by 50 times or more of continuous cycles, and a capacity factor of 100 % is equivalent to 1,675 mAh/g from sulfur in an anode.

[Claim 4] The battery cell according to claim 1 whose solvent is Pori Grimm to whom it is expressed with chemical formula  $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ .

[Claim 5] The battery cell according to claim 4 whose solvent is tetraglyme expressed with formula  $CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3$ .

[Claim 6] The battery cell according to claim 1 in which  $R_1$  and  $R_2$  form a closed ring with  $(CH_2CH_2O)_n$ .

[Claim 7] The battery cell according to claim 1 in which a donor solvent exists by not less than about 10% of concentration by a volume ratio.

[Claim 8] A donor solvent Hexamethylphosphoramide, pyridine, a N,N-diethylacetamide, A N,N-diethylformamide, dimethyl sulfoxide, tetramethylurea, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, tributyl phosphate, The battery cell according to claim 1 which is at least one sort in trimethyl phosphate, N,N,N', and N'-

tetraethyl sulfamide, a tetramethylenediamine, tetramethyl propylenediamine, and pentamethyl diethylenetriamine.

[Claim 9]The battery cell according to claim 1 in which an electrolytic solvent contains an acceptor solvent.

[Claim 10]The battery cell according to claim 9 whose acceptor solvent is at least one sort in methanol, ethylene glycol, a polyethylene glycol, nitromethane, trifluoroacetic acid, trifluoromethanesulfonic acid, sulfur dioxide, and boron trifluoride.

[Claim 11]The battery cell according to claim 1 whose metal of a negative electrode is at least one sort in sodium and lithium.

[Claim 12]The battery cell according to claim 11 whose metal of a negative electrode is lithium.

[Claim 13]The battery cell according to claim 1 whose negative electrode is a lithium inserted electrode.

[Claim 14]The battery cell according to claim 1 whose conductive substance of an anode is at least one sort in carbon and a conductive polymer.

[Claim 15]A negative electrode which is a battery cell and contains (a) metal or a metal ion, and (b) (i) simple substance sulfur, At least one sort in metallic sulfide and metal polysulfide An electrolysis active substance containing sulfur of a gestalt, and (ii) conductive substance An anode containing a mixture and \*\* which has at least one sort in (c) crown ether and cryptand A battery cell containing a liquid electrolyte including intermediation.

[Claim 16]The battery cell according to claim 15 by which not less than about 10% of sulfur in an anode is used above 50 cycles, and capacity factor 100 % is equivalent to 1,675 mAh/g from sulfur in a battery cell.

[Claim 17]The battery cell according to claim 16 corresponding to [ not less than about 20% of sulfur of an anode is used by 50 times or more of continuous cycles, and ] 1,675 mAh/g from sulfur in an anode in capacity factor 100 %.

[Claim 18]The battery cell according to claim 15 whose solvent is crown ether.

[Claim 19]The battery cell according to claim 18 whose crown ether is at least one sort in the 18-crown 6, the 15-crown 5, the dibenzo-18-crown 6, and the 12-crown 4.

[Claim 20]The battery cell according to claim 15 whose solvent is cryptand.

[Claim 21]The battery cell according to claim 15 in which an electrolyte contains a

donor solvent further.

[Claim 22]A donor solvent Hexamethylphosphoramide, pyridine, a N,N-diethylacetamide, A N,N-diethylformamide, dimethyl sulfoxide, tetramethylurea, N,N-dimethylacetamide, N.N-dimethylformamide, tributyl phosphate, The battery cell according to claim 21 which is at least one sort in trimethyl phosphate, N,N,N', and N'-tetraethyl sulfamide, a tetramethylenediamine, tetramethyl propylenediamine, and pentamethyl diethylenetriamine.

[Claim 23]The battery cell according to claim 15 in which an electrolyte contains an acceptor solvent further.

[Claim 24]The battery cell according to claim 23 whose acceptor solvent is at least one sort in methanol, ethylene glycol, a polyethylene glycol, nitromethane, trifluoroacetic acid, trifluoromethanesulfonic acid, sulfur dioxide, and boron trifluoride.

[Claim 25]The battery cell according to claim 15 whose metal of a negative electrode is at least one sort in sodium and lithium.

[Claim 26]The battery cell according to claim 25 whose metal of a negative electrode is lithium.

[Claim 27]The battery cell according to claim 15 whose negative electrode is a lithium inserted electrode.

[Claim 28]The battery cell according to claim 15 whose conductive substance of an anode is at least one sort in carbon and a conductive polymer.

[Claim 29]A negative electrode which is a chargeable and dischargeable battery cell and contains (a) metal or a metal ion, (b) Sulfur of one or more sorts of gestalten of simple substance sulfur, metallic sulfide, and the metal polysulfide An anode containing a mixture of an electrolysis active substance and a conductive substance which are included, (c) A thing for which a standard:(i) battery cell attains a capacity factor of not less than about 10% over 50 or more cycles following a liquid electrolyte containing at least several sorts of solvents for discharge products of an anode is included, And a chargeable and dischargeable battery cell filling at least one of a (ii) battery cell attaining a capacity factor of not less than about 50% over more than a two cycle.

[Claim 30]The battery cell according to claim 29 which attains a capacity factor of not less than about 30% over 50 or more cycles.

[Claim 31]The battery cell according to claim 29 which attains a capacity factor of not less than about 50% over ten or more cycles.

[Claim 32]The battery cell according to claim 29 which attains a capacity factor of not less than about 50% over 75 or more cycles.

[Claim 33]The battery cell according to claim 29 whose metal and negative electrode are at least one sort in sodium and lithium.

[Claim 34]The battery cell according to claim 29 whose negative electrode is a lithium inserted electrode.

[Claim 35]The battery cell according to claim 29 whose conductive substance of an anode is at least one sort in carbon and a conductive polymer.

[Claim 36]A liquid electrolyte solvent is chemical formula  $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$  (the range of 2-10,  $R_1$ , and  $R_2$  among a formula n). same or different basis chosen from a group which consists of an alkyl group, an alkoxy group, a substituted alkyl group, and a substitution alkoxy group -- it is -- the battery cell according to claim 29 with which it is expressed.

[Claim 37]The battery cell according to claim 34 in which  $R_1$  and  $R_2$  form a closed ring with  $(CH_2CH_2O)_n$ .

[Claim 38]The battery cell according to claim 34 in which an electrolyte contains a donor solvent further.

[Claim 39]The battery cell according to claim 29 to which a catholyte is characterized by separation distance between a rear boundary line which is most separated from a negative electrode, and an anterior part boundary line which has a catholyte most in the neighborhood at a negative electrode being below abbreviation 400  $\mu m$ .

[Claim 40]The battery cell according to claim 29 in which a conductive substance contains a connection substrate.

[Claim 41]The battery cell according to claim 29 over which is continued for 50 or more cycles in said standard (i), and it goes in standard (ii) more than a two cycle and which is discharged by average current density more than about  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ .

[Claim 42]A negative electrode which is a battery cell and contains (a) metal or a metal ion, and (b) (i) simple substance sulfur, At least one sort in metallic sulfide and metal polysulfide An electrolysis active substance containing sulfur of a gestalt, and (ii) conductive substance An anode containing a mixture, (c) a liquid electrolyte

which specifies a catholyte of a solvent and a dissolution discharge product of anode origin is included -- separation distance between a rear boundary line to which a catholyte is most separated from a negative electrode, and an anterior part boundary line which has a catholyte in a negative electrode most in the neighborhood -- about -- a battery cell being below 400  $\mu\text{m}$ .

[Claim 43]The battery cell according to claim 42 whose separation distance is below abbreviation 300  $\mu\text{m}$ .

[Claim 44]The battery cell according to claim 42 in which a negative electrode contains two anodes arranged in between.

[Claim 45]The battery cell according to claim 42 in which a conductive substance contains a connection substrate.

[Claim 46]The battery cell according to claim 42 by which an anode is arranged on an anode current collector.

[Claim 47]The battery cell according to claim 42 whose concentration of a catholyte is about 3-30 mol [ per 1L ] sulfur.

[Claim 48]The battery cell according to claim 47 whose concentration of a catholyte is about 7-25 mol [ per 1L ] sulfur.

[Claim 49]The battery cell according to claim 48 which is sulfur whose concentration of a catholyte is about 10-20 mol per 1L.

[Claim 50]The battery cell according to claim 42 whose separation distance is below abbreviation 150  $\mu\text{m}$ .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-520447

(P2001-520447A)

(43) 公表日 平成13年10月30日 (2001. 10. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 4 C 0 2 2
4/58		4/58	5 H 0 2 9
// C 0 7 D 323/00		C 0 7 D 323/00	5 H 0 5 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 64 頁)

(21) 出願番号 特願2000-516392(P2000-516392)  
 (86) (22) 出願日 平成10年10月6日 (1998. 10. 6)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年4月7日 (2000. 4. 7)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US98/21067  
 (87) 国際公開番号 WO99/19931  
 (87) 国際公開日 平成11年4月22日 (1999. 4. 22)  
 (31) 優先権主張番号 08/948, 969  
 (32) 優先日 平成9年10月10日 (1997. 10. 10)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

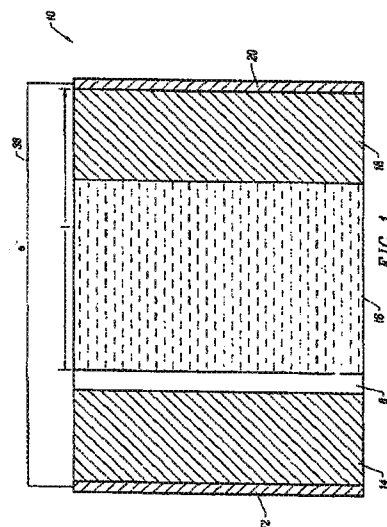
(71) 出願人 ポリプラス バッテリー カンパニー インコーポレイテッド  
 PolyPlus Battery Company, Inc.  
 アメリカ合衆国 94710 カリフォルニア州 パークレー フィフス ストリート 2431 スイート ビー  
 (72) 発明者 チュウ、メイイン  
 アメリカ合衆国 94611 カリフォルニア州 オークランド フェアレーン ドライブ 6069  
 (74) 代理人 弁理士 鳳田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体電解質リチウム-硫黄電池

## (57) 【要約】

周囲温度型リチウム-硫黄電池用の電解質溶媒を開示する。開示されている溶媒には、一般式  $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ ：〔式中、 $n$  は 2~10 の範囲、 $R_1$  および  $R_2$  は (置換アルキルまたはアルコキシ基を含めた) 同一または異なるアルキルまたはアルコキシ基である〕で表される少なくとも 1 種のエトキシ反復単位の化合物を含む。あるいは、 $R_1$  および  $R_2$  は、 $(CH_2CH_2O)$  と共に閉鎖環を形成していてもよい。線状溶媒の例としては、グリム  $(CH_3O(CH_2CH_2)_nCH_3)$  が挙げられる。電解質溶媒のなかには、上述のエトキシ化合物のほかにドナー溶媒またはアクセプター溶媒を含むものもある。ドナー溶媒の例としては、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアセトアミド、 $N$ 、 $N$ -ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアセトアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、 $N$ 、 $N$ 、 $N'$ 、 $N'$ -テトラエチルスルファミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミンおよびペンタメチルジエレントリアミンが



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電池セルであって、

- (a) 金属または金属イオンを含む負極と、
- (b) (i) 単体硫黄、金属硫化物および金属多硫化物のうちの少なくとも1種の形態の硫黄を含む電解活性物質、および  
(ii) 導電性物質  
の混合物を含む正極と、
- (c) (i) 化学式  $R_1 (CH_2CH_2O)_n R_2$  (式中、 $n$ は2~10の範囲、 $R_1$ および $R_2$ は、アルキル基、アルコキシ基、置換アルキル基および置換アルコキシ基からなる群から選択された同一または異なる基である) で表される主溶媒、および  
(ii) 約15以上のドナー数を有する補助溶媒を含む液体電解質と

を含む電池セル。

【請求項2】 正極の硫黄の約10%以上が50サイクル以上で利用され、100%の利用率が電池セル中の硫黄からの1,675 mA h / g に対応する請求項1に記載の電池セル。

【請求項3】 正極中の硫黄の約20%以上が50回以上の連続サイクルで利用され、100%の利用率が正極中の硫黄からの1,675 mA h / g に相当する請求項2に記載の電池セル。

【請求項4】 溶媒が、化学式  $CH_3O (CH_2CH_2O)_n CH_3$  で表されるポリグリムである請求項1に記載の電池セル。

【請求項5】 溶媒が、式  $CH_3O (CH_2CH_2O)_4 CH_3$  で表されるテトラグリムである請求項4に記載の電池セル。

【請求項6】  $R_1$  および  $R_2$  が、 $(CH_2CH_2O)_n$  と共に閉鎖環を形成する請求項1に記載の電池セル。

【請求項7】 ドナー溶媒が、体積比で約10%以上の濃度で存在する請求項1に記載の電池セル。

【請求項8】 ドナー溶媒が、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、N

、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N、N、N'、N'-テトラエチルスルファミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミンおよびペンタメチルジエチレントリアミンのうちの少なくとも1種である請求項1に記載の電池セル。

【請求項9】 電解質の溶媒がアクセプター溶媒を含む請求項1に記載の電池セル。

【請求項10】 アクセプター溶媒が、メタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄および三フッ化ホウ素のうちの少なくとも1種である請求項9に記載の電池セル。

【請求項11】 負極の金属がナトリウムおよびリチウムのうちの少なくとも1種である請求項1に記載の電池セル。

【請求項12】 負極の金属がリチウムである請求項11に記載の電池セル。

【請求項13】 負極がリチウム挿入電極である請求項1に記載の電池セル。

【請求項14】 正極の導電性物質が、炭素および導電性ポリマーのうちの少なくとも1種である請求項1に記載の電池セル。

【請求項15】 電池セルであって、

(a) 金属または金属イオンを含む負極と、

(b) (i) 単体硫黄、金属硫化物および金属多硫化物のうちの少なくとも1種の形態の硫黄を含む電解活性物質、および

(ii) 導電性物質

の混合物を含む正極と、

(c) クラウンエーテルおよびクリプタンドのうちの少なくとも1種を有する溶媒を含む液体電解質と

を含む電池セル。

【請求項16】 正極中の硫黄の約10%以上が50サイクル以上で利用され、利用率100 %が電池セル中の硫黄からの1,675 mA h / g に相当する請求項15に記載の電池セル。

【請求項17】 正極の約20%以上の硫黄が50回以上の連続サイクルで利用され、利用率100 %が正極中の硫黄からの1,675 mA h / g に対応する請求項16に記載の電池セル。

【請求項18】 溶媒がクラウンエーテルである請求項15に記載の電池セル。

【請求項19】 クラウンエーテルが、18-クラウン-6、15-クラウン-5、ジベンゾ-18-クラウン-6、および12-クラウン-4のうちの少なくとも1種である請求項18に記載の電池セル。

【請求項20】 溶媒がクリプタンドである請求項15に記載の電池セル。

【請求項21】 電解質がさらにドナー溶媒を含む請求項15に記載の電池セル。

【請求項22】 ドナー溶媒が、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N, N, N', N'-テトラエチルスルファミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミンおよびペンタメチルジエレントリアミンのうちの少なくとも1種である請求項21に記載の電池セル。

【請求項23】 電解質がさらにアクセプター溶媒を含む請求項15に記載の電池セル。

【請求項24】 アクセプター溶媒が、メタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄および三フッ化ホウ素のうちの少なくとも1種である請求項23に記載の電池セル。

【請求項25】 負極の金属がナトリウムおよびリチウムのうちの少なくとも1種である請求項15に記載の電池セル。

【請求項26】 負極の金属がリチウムである請求項25に記載の電池セル。

【請求項27】 負極がリチウム挿入電極である請求項15に記載の電池セル。

【請求項28】 正極の導電性物質が、炭素および導電性ポリマーのうちの少なくとも1種である請求項15に記載の電池セル。

【請求項29】 充放電可能な電池セルであって、

- (a) 金属または金属イオンを含む負極と、
  - (b) 単体硫黄、金属硫化物および金属多硫化物のうちの1種以上の形態の硫黄を含む電解活性物質と導電性物質との混合物を含む正極と、
  - (c) 正極の少なくとも数種の放電生成物用の溶媒を含む液体電解質と
- を含み、

以下の規準：

(i) 電池セルが50サイクル以上にわたり約10%以上の利用率を達成すること、および

(ii) 電池セルが2サイクル以上にわたり約50%以上の利用率を達成することのうちの少なくとも1つを満たすことを特徴とする充放電可能な電池セル。

【請求項30】 50サイクル以上にわたり約30%以上の利用率を達成する請求項29に記載の電池セル。

【請求項31】 10サイクル以上にわたり約50%以上の利用率を達成する請求項29に記載の電池セル。

【請求項32】 75サイクル以上にわたり約50%以上の利用率を達成する請求項29に記載の電池セル。

【請求項33】 金属および負極が、ナトリウムおよびリチウムのうちの少なくとも1種である請求項29に記載の電池セル。

【請求項34】 負極がリチウム挿入電極である請求項29に記載の電池セル。

【請求項35】 正極の導電性物質が炭素および導電性ポリマーのうちの少なくとも1種である請求項29に記載の電池セル。

【請求項36】 液体電解質溶媒が、化学式  $R_1 (CH_2CH_2O)_n R_2$  (式中、 $n$  は2～10の範囲、 $R_1$  および  $R_2$  は、アルキル基、アルコキシ基、置換アルキル基および置換アルコキシ基からなる群から選択された同一または異なる基である) で表される請求項29に記載の電池セル。

【請求項37】  $R_1$  および  $R_2$  が  $(CH_2CH_2O)_n$  と共に閉鎖環を形成する請求項34に記載の電池セル。

【請求項38】 電解質がさらにドナー溶媒を含む請求項34に記載の電池セル。

【請求項39】 カソード液が負極から最も離れている後部境界線と、カソード液が負極に最も近くにある前部境界線との間の分離距離が約400  $\mu m$  以下であることを特徴とする請求項29に記載の電池セル。

【請求項40】 導電性物質が連絡基質を含む請求項29に記載の電池セル。

【請求項41】 前記規準 (i) では50サイクル以上にわたり、かつ規準 (ii) では2サイクル以上にわたり、約0.5 mA/cm<sup>2</sup> 以上の平均電流密度で放電する請求項29に記載の電池セル。

【請求項42】 電池セルであって、

(a) 金属または金属イオンを含む負極と、

(b) (i) 単体硫黄、金属硫化物および金属多硫化物のうちの少なくとも1種の形態の硫黄を含む電解活性物質、および

(ii) 導電性物質

の混合物を含む正極と、

(c) 溶媒のカソード液および正極由来の溶解放電生成物を規定する液体電解質とを含み、

カソード液が負極から最も離れている後部境界線と、カソード液が負極に最も近くにある前部境界線との間の分離距離が約400  $\mu m$  以下であることを特徴とする電池セル。

【請求項43】 分離距離が約300  $\mu m$  以下である請求項42に記載の電池

セル。

【請求項44】 負極が間に配置された2つの正極を含む請求項42に記載の電池セル。

【請求項45】 導電性物質が連絡基質を含む請求項42に記載の電池セル。

【請求項46】 正極が正極集電装置上に配置されている請求項42に記載の電池セル。

【請求項47】 カソード液の濃度が、1Lあたり約3～30モルの硫黄である請求項42に記載の電池セル。

【請求項48】 カソード液の濃度が、1Lあたり約7～25モルの硫黄である請求項47に記載の電池セル。

【請求項49】 カソード液の濃度が1Lあたり約10～20モルの硫黄である請求項48に記載の電池セル。

【請求項50】 分離距離が約150  $\mu\text{m}$ 以下である請求項42に記載の電池セル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

発明の背景

本発明は、金属－硫黄電池 (battery) (例えば、リチウム－硫黄電池) 用の液体電解質組成物およびセル (cell) の構成に関する。

## 【0002】

国際市場における携帯用電子機器の急増に伴って、改良型二次電池（すなわち、充放電可能な電池）に対する需要が増大している。例えば、携帯電話、ラップトップ型コンピュータなどの機器の小型化により、比エネルギーの高い（軽量の）充放電可能な電池に対する要望が高まっている。それと同時に、使い捨て技術が環境に与える影響への懸念が深まっているため、一次電池から充放電可能なシステムに転換しようとの動きが認められる。

## 【0003】

さらに、有毒廃棄物に関する関心が高まっているために、一部では、ニッケル／カドミウム電池の有毒なカドミウム電極から、ニッケル／金属水素化物電池の環境に優しい水素蓄電極に切り替えようとする努力が始まっている。上述の理由から、環境に優しい二次電池の技術には大きな市場性が存在する。

## 【0004】

二次電池は、現代社会において広範な用途、特に、大量のエネルギーを必要としない用途に用いられている。しかし、二次電池はかなりの動力を必要とする用途に用いられることが望ましく、電気自動車用や電力貯蔵用などの比エネルギーが高く、中程度の動力を要する用途に適した電池の開発に多大な努力が費やされている。そのような電池が、カメラや携帯用録音装置などの低動力用途にも適していることは勿論である。

## 【0005】

現在、最も一般的な二次電池は、自動車に使用されている鉛電池であろう。これらの電池は性能を著しく損なわれることなく繰返し充電して使えるという利点を有している。しかし、そのような電池は重量の割にエネルギーが低い。同様な弱点が、Ni－Cdシステムおよびニッケル－金属水素化物システムなどの殆ど

の他のシステムにも認められる。

【0006】

比エネルギーが高い電池の開発に成功するための要素の中でも、基本的に必要なのは、電池電圧が高く、当量が低い電極材である。電極材は、十分な電子伝導率およびイオン伝導率、酸化／還元反応の高い可逆性、ならびに特定の用途用の温度範囲内の優れた熱および化学的安定性という基本的な電気化学的要件も満たさなければならない。重要な点は、電極材が、妥当な価格であり、入手し易く、非爆発性、非毒性、かつ加工し易いものでなければならないことである。

【0007】

従って、小型で、軽量、安価かつ無毒性の電池が次世代の電池として求められている。リチウムは、当量が低いという点で、重量比を改善するための電池電極成分として魅力的である。リチウムはまた、従来型電池の標準物質であるニッケルやカドミウムより体積あたりのエネルギーが大きい。

【0008】

硫黄も、低当量、低コストかつ無毒性という点で電池成分の魅力的な候補である。成功したリチウム／有機硫黄電池セルが公知になっている〔デ・ヨンゲ (De Jonghe) らに付与された米国特許第4,833,048号および同第4,917,974号、ならびにビスコ (Visco) らに付与された米国特許第5,162,175号参照〕。

【0009】

最近の周囲温度型硫黄電極技術の開発により、充放電可能なりチウム－硫黄電池の実用化が可能になるであろう。チュー (Chu) およびその同僚らは、これらの技術の開発に大いに貢献しており、その研究が上記関連の米国特許第5,582,623号および同第5,523,179号 (チューに付与) に記載されている。これらの開発により、単体硫黄を多重サイクルにわたって50%以上のレベルで電気化学的に利用することができる。硫黄は、(電極中の全ての硫黄原子が放電時に完全に還元されると推定して) 1,675 mA h/g の理論最大容量を有しているので、上記チューの特許に記載されているようなりチウム－硫黄セルにおける硫黄の利用率は、一般的には、硫黄の800 ミリアンペア時／グラム (mA h/g) を超える。チューの初期の研究は、固体またはゲル体のイオン伝導体を電極中の硫黄で固定化

した固体電池およびゲル体電池に焦点を当てたものであった。

#### 【0010】

チューの研究以前には、充放電可能な周囲温度型リチウム-硫黄電池は実用化できるとは考えられていなかった。この分野で行われた数少ない研究はほとんどどれも、負極と正極間のイオン輸送媒体としての役割を果たすだけでなく、硫黄電極内のイオン伝導体としての役割も果たす液体電解質を用いていた。これらの電極は例外無く反復サイクルにわたって硫黄電極の利用率が低いという難点があった。例えば、最も頻繁に報告された充放電可能なリチウム-硫黄液体電解質電池の1つは、サイクル数は120回であったが、最大硫黄利用率が5%に過ぎなかった。R. D. ラウ (Rauh)、G. F. パーソン (Pearson) および S. B. ブルマー (Brunner)、「周囲温度型リチウム/硫黄電池の充放電性研究」(Rechargeability Studies of Ambient Temperature Lithium/Sulfur Batteries)、第12回 I E C E C 会議、283-287 ページ、(1977年)を参照されたい。他の充放電可能なシステムは、硫黄の利用率は高かったが、サイクル寿命が許容できないほど低かった。例えば、あるグループは、最大硫黄利用率が約45%のものを報告しているが、それらのセルは50サイクルで寿命が付き、しかもサイクル中の硫黄利用率は約25%に過ぎなかった。E. ペレド (Peled)、A. グレンシュタイン (Gorenshtein)、M. シーガル (Segal)、Y. スターンバーグ (Sternberg)、「充放電可能なリチウム-硫黄電池(追加アブストラクト)」(Rechargeable Lithium-Sulfur Battery (Extended Abstract))、J. Power Sources、26、269-271 ページ、(1989年)を参照されたい。従来のリチウム電池システムの殆どは、そのサイクル性能が低いために、せいぜい一次電池としてのみ適当であると考えられる。さらに、液体電解質/硫黄セルは本質的に低性能のものに限定されるとの結論を下した研究者もいる。J. R. コールマン (Coleman) および M. W. ベイツ (Bates)、「硫黄電極」(The Sulfur Electrode)、289-302 ページ、(1968年)を参照されたい。

#### 【0011】

従来技術のリチウム-硫黄セルの性能の低さは種々の設計上の欠陥に由来すると考えられる。例えば、多くのセル、硫化物および多硫化物放電生成物が溶解し

、正極から拡散し、さらなる電気化学反応に利用できなくなり、それによってセル容量が減少する大型液体電解質用容器を用いていた。さらに、従来技術のセルは、その放電生成物が溶液から不可逆的に沈殿し、それによって容量が減少するという条件下に作動していたと思われる。

#### 【0012】

これまでに最も多く研究が行われた液体電解質のリチウム-硫黄システムは、(硫黄正極を用いない)他のリチウムベースの電池システムにかつて使用されていたかまたは現在でも慣用的に使用されているものと同じ非水性液体電解質を用いていた。そのような電解質は一般に最大の伝導率が得られるように設計されている。これらの電解質は、典型的には、高濃度のリチウム塩を含む、テトラヒドロフラン(「THF」)、炭酸エチレン、および/またはジメトキシエタン(「グリム」)などの低分子量溶媒を用いている。そのような電解質の例が、「リチウム電池、新材料、開発および考察」(Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives)、G. ピストイア(Pistoia)編、Elsevier, New York, (1994年)に包括的に概説されている。特に第4章の、L. A. ドミニー(Dominey)による「リチウム電池電解質に関する技術の現状」(Current State of the Art on Lithium Battery Electrolytes)を参照されたい。この章は全ての目的で参照として本明細書に組み込むものとする。そのような電解質の特定のリストが、ノール(Nole)らに付与された米国特許第3,532,543号で提供されている。

#### 【0013】

液体型リチウム-硫黄電池システムに関する他の参考文献としては以下のものが挙げられる: ヤミン(Yamin)ら、「リチウム-硫黄電池」(Lithium Sulfur Battery)、J. Electrochem. Soc., 135 (5)、1045ページ(1988年5月)、ヤミンおよびペレド、「非水性リチウム/硫黄セルの電気化学」(Electrochemistry of a Nonaqueous Lithium/Sulfur Cell)、J. Power Sources, 9 : 281 ページ(1983年)、ペレドら、「リチウム-硫黄電池: ジオキソランベース電解質の評価」(Lithium-Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolytes)、J. Electrochem. Soc., 136 (6) : 1621ページ(1989年6月)、ベネ

ット (Bennett) ら、米国特許第4,469,761号、ファトリントン (Farrington) およびロス (Roth)、米国特許第3,953,231号、ノールおよびモス (Moss)、米国特許第3,532,543号、H. ラウク (Lauck)、米国特許第3,915,743号および同第3,907,591号、Societe de Accumulateurs Fixes et de Traction、「リチウム-硫黄電池」 (Lithium-sulfur battery)、Chem. Abstracts、66: アブストラクト第111055d、10360 ページ (1967年)、ならびにH. ラウク、「リチウム負極および硫黄正極を有する蓄電池」 (Electric storage battery with negative lithium electrode and positive sulfur electrode)、Chem. Abstracts、80: アブストラクト第9855号、466-467 ページ (1974年)。

#### 【0014】

残念ながら、ほとんどの従来技術の硫黄電池に用いられている電解質溶媒は硫黄電極用に開発されたものではなかった。さらに、これらのシステムの多くに用いられている低分子量溶媒 (例えば、テトラヒドロフランおよびジメトキシエタン) は工業用電池には極めて有害であると考えられる。これは、それらの低分子量溶媒が可燃性でありかつ高い蒸気圧を有しているためであり、その結果、製造中の制御が困難であるばかりか、工業用電池が常に燃焼または爆発する危険がある。

#### 【0015】

従って、必要とされているのは、充放電可能な硫黄電極の化学的特性および電気化学的特性に最適化された安全な液体電解質の金属-硫黄電池システムである。

#### 【0016】

### 発明の要旨

本発明は、液体電解質を有する高性能な薄膜リチウム-硫黄電池のセルを提供する。このセルは、充放電可能であり、(1) 50サイクル以上 (より好ましくは100サイクル以上、さらに好ましくは200サイクル以上) にわたって最低硫黄利用率が約10%以上 (より好ましくは約20%以上、最も好ましくは約30%以上) であるか、または (2) 2サイクル以上 (より好ましくは約10サイクル以上、さらに好ましくは約75サイクル以上) にわたって硫黄利用率が50%以上であるのが好

ましい。そのような高性能を達成するには、セルの構成や電解質を慎重に選択する必要がある。本発明の薄膜セルは、電極間の分離距離が比較的小さいことを特徴とする。セルの「分離距離」(separation distance)をカソード液が負極から最も離れている後部境界線とカソード液が負極の最も近くにある前部境界線との間の距離と定義すると、上記分離距離は、約 $400 (\mu\text{m}) (\text{cm}^2) \text{mA} / i_1$ 以下であるが好ましい。この式中、 $i_1$ はセルが作動する最大定常状態電流密度である。従って、セルの最大電流密度が増大するにつれ、その分離距離は減小する。この設計規準に従うと、沈殿する放電生成物の量は最小限になる。セルが工業用に適した定常状態電流密度で作動するためには、電池は50サイクルにわたって約 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上で放電できなければならない。

#### 【0017】

特に好ましい実施態様において、分離距離は約 $300 / i_1$ 以下であり、約 $200 / i_1$ 以下であればなお好ましい。絶対条件下には、分離距離は約 $300 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、約 $150 \mu\text{m}$ 以下であればなお好ましい。

#### 【0018】

上述の薄膜金属-硫黄セルにおける液体電解質は、セル中で約3～30モルの硫黄原子を(硫化物および/または多硫化物の形態で)溶解しているのが好ましい。一般に、硫黄濃度が高くなるほど、セルの容量も高くなる。しかし、硫黄濃度が高くなりすぎると、大量の硫化物および/または多硫化物が溶液から沈殿する可能性がある。

#### 【0019】

本発明はまた、周囲温度型金属-硫黄電池(例えば、リチウム-硫黄電池)用の液体電解質溶媒も提供する。好ましい溶媒には、エトキシ反復単位を有する1種以上の化合物が含まれる。これらの溶媒は、一般式 $R_1 (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n R_2$ 〔式中、 $n$ は2～10の範囲、 $R_1$ および $R_2$ は、(置換アルキルまたはアルコキシ基を含めた)同一または異なるアルキルまたはアルコキシ基である〕で表される。あるいは、 $R_1$ および $R_2$ は $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ と共に閉鎖環を形成していてもよい。線状溶媒の例としては、グリム $(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3)$ 、および $((\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2\text{O})_p)$ (式中、 $p$ は約1～50の範囲である)

などのグリム誘導体が挙げられる。代替実施態様において、電解質溶媒には、補助溶媒 (cosolvent) としてクリプタンドまたはクラウンエーテルが含まれる。特定のクリプタンドおよびクラウンエーテルはリチウムを強力に配位する。

#### 【0020】

上記エトキシ反復単位化合物は、典型的には、リチウムイオン配位溶媒として機能する。好ましい電解質溶媒には、上述のエトキシ化合物のほかにドナーまたはアクセプター補助溶媒が含まれる。好ましいドナー溶媒は、約15以上、より好ましくは約15~40、最も好ましくは約18~40のドナー数を有する。ドナー溶媒の例としては、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N, N, N', N'-テトラエチルスルファミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミンおよびペンタメチルジエレントリアミンが挙げられる。これらはリチウムイオンの溶媒和を支援する。アクセプター溶媒の例としては、メタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄および三フッカホウ素などのプロトン性および非プロトン性溶媒が挙げられる。これらは、硫化物アニオンおよび多硫化物アニオンの溶媒和を支援する。

#### 【0021】

一般に、本発明の主溶媒は、(少なくともジメトキシエタンと比べて) 低い周囲温度蒸気圧を有する。従って、溶媒の分子量を比較的低い蒸気圧を得るのに十分な程度に高くするには、nの値は2以上でなければならない。電解質が周囲温度では液体であるという一般的な要求に合わせるには、nの値は一般に10以下でなければならない。

#### 【0022】

本発明の上記および他の特徴を、図面および以下の詳細な説明に詳細に記載かつ例示する。

好ましい実施態様の詳細な説明

序論

本発明は、低当量、高電池圧およびそれに伴う高い比エネルギーを有し、かつ多くのサイクルにわたって高い硫黄利用率で作動する金属-硫黄電池を提供する。本発明の電池は、電流密度が拡散制限状態にならないように薄膜の形で構成するのが好ましい。

## 【0023】

1実施態様において、本発明の電池セルは、反復エトキシ単位 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) を有し得る液体電解質溶媒を含む。主電解質溶媒がグリムまたは関連化合物を含むことが好ましい。そのような溶媒はリチウムを強力に配位させ、それによってリチウム-硫黄電池の放電生成物の溶解度を増大させると考えられる。

## 【0024】

本発明の電池に用いられる正極は、比較的低い当量を有する硫黄ベース物質を含む。電極は、複合物質であってもよく、理論的に完全に充電された状態では、硫黄と導電性物質とを含んでいる。放電の状態によっては、正極が、負極に認められる金属の硫化物および多硫化物である1種以上の硫化物および多硫化物を含む場合もある。実施態様によっては、完全に充電された電極は、そのような硫化物および/または多硫化物をいくらか含む場合もある。

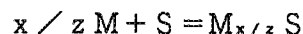
## 【0025】

正極の硫黄ベース電解活性物質は一般に「活性硫黄」と称される場合がある。本明細書では、この用語は、単体硫黄か、または理論的に完全に充電された状態で単体硫黄に戻る単体硫黄の放電生成物である電解活性物質を指す。

## 【0026】

放電時には、正極の硫黄は負極の金属と反応して金属硫化物および多硫化物を形成する。例えば、Mが負極金属の場合、セルの全反応は以下のように記載することができる：

## 【0027】

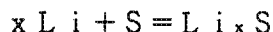


式中、Mは、硫黄が正極の活性成分である電池セル中の、負極の活性成分として機能し得る任意の金属、xは0～2、zは金属の原子価、Sは硫黄である。

Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属のうちの少なくとも1種であるのが好ましい。Mは、アルカリ金属を選択するのがより好ましく、リチウムまたはナトリウムであればなお好ましい。Mはリチウムが最も好ましい。

#### 【0028】

負極がリチウムを含む、本発明の好ましい実施態様において、セルの全反応（式中、 $z = 1$ ）は以下のように記載することができる：



$x$ が2のとき、このシステムの理論比エネルギーは100 %放出されている。正極中の全ての単体硫黄が完全に反応している（従って、全ての硫黄が $\text{Li}_2\text{S}$ 中に存在している）場合、正極中の硫黄は100 %利用され、その結果、硫黄から1,675 mAh/gが放電時に引き出される。

#### 【0029】

上記の説明から、放電すると、正極は、硫黄と金属硫化物および多硫化物との組み合わせ体となり、放電反応中にこれらの硫黄含有成分の割合が帯電状態に応じて変化することは自明であろう。正極の充電／放電反応は可逆的である。同様に、再充電すると、反応中に硫黄含有成分の割合が変化する。

#### 【0030】

正極は、電子が硫黄と導電性材料との間を容易に移動し、イオンが電解質と硫黄との間を移動できるように構成される。従って、多くのサイクル後でも、高い硫黄利用率が得られる。

#### 【0031】

本発明では、（1）すべての活性硫黄が電解液（1相正極）に溶解しているセルの設計および（2）活性硫黄が固相（場合によって沈殿している）と液相とに分配されるセルの設計とを考慮している。どちらの設計もそれぞれ利点がある。第1の設計（全ての硫黄が電解質に溶解している）では、活性硫黄を沈殿させることなく作動させることができる。従って、利用できない沈殿した電解活性種のためにセルの容量が減少される恐れが少ない。第2の設計は、固相の活性硫黄が高濃度の電解活性物質を含んでいるために容量が大きい。第2の設計は活性硫黄が沈殿するという問題と取り組む必要があり、かつ電解活性種が失われる可能性

もあるが、特定の設計規準を用いてこの潜在的不利点を軽減することができる。例えば、沈殿を最小限にする条件下にセルを構成または作動させることができる。これらの構成および条件が本発明の主題である。

#### 【0032】

2相設計においては、理論的に完全に充電された状態の上述の電極における硫黄の範囲は、電解質を除いて、約10~90重量%であるのが好ましく、30~80重量%であればなお好ましい。硫黄ベースの複合電極は、成分粒子が均一に分配され、成分粒子の偏析や凝集が回避されるように加工されるのが好ましい。

#### 【0033】

本発明の硫黄ベース正極を用いて構成される金属-硫黄電池システムは、(1回のサイクル中に)約10%以上、より好ましくは約30%以上、最も好ましくは約50%以上の硫黄利用率を有する。この利用率は、正極中に含まれている硫黄からの最低168 mA h/g (より好ましくは504 mA h/g、最も好ましくは838 mA h/g)に対応する。これは、利用率100%での硫黄からの1,675 mA h/gという上述の最大容量の理論値に基づいている。

#### 【0034】

##### 電池の設計

適当な電池は、所望のセル構成要素およびセルを組み立てるための公知方法に従って構成することもできるし、本発明を利用して公知形態のものを製造することもできる。厳密な構造は、主として電池ユニットの使用目的に応じて異なる。その例としては、多孔質セパレータを有する薄膜、薄膜高分子積層品、ゼリーロール(すなわち、らせん巻きロール)、プリズム、コイン形電池などがある。

#### 【0035】

負極は、硫黄正極から離して配置される。両電極とも電解質セパレータと物質的に接触していてよい。集電装置は従来の方法で正極と負極に接触させて、外部回路による集電を可能にする。典型的なセルにおいては、構成要素は全て、例えばプラスチックなどの適当なケーシング中に封入されており、集電装置だけがケーシングから出て伸びている。それによって、負極のナトリウムまたはリチウムなどの反応性成分や、他のセル成分が保護される。

## 【0036】

本発明の薄膜構成を以下にさらに詳細に説明する。詳細について参考にし得る他のより慣用的なセルの設計は、当業界では公知である。非薄膜設計を用いる硫黄電池の例は以下の参考文献に記載されており、これらはいずれも全ての目的で参照として本明細書に組み込むものとする：(1) R. D. ラウ、F. S. シューカー (Shuker)、J. M. マーストン (Marston) および S. B. ブルマー、J. Inorg. Nuc. Chem.、「非プロトン性媒体におけるリチウム多硫化物の形成」(Formation of Lithium Polysulfides in Aprotic Media)、39、1761ページ (1977年)、(2) R. D. ラウ、K. M. エイブラハム (Abraham)、G. F. パーソン、J. K. サプレナント (Suprenant) および S. B. ブルマー、「有機電解質を用いたリチウム/溶解硫黄電池」(A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte)、J. Electrochem. Soc.、126、523ページ (1979年)、(3) H. ヤミン、A. ゴレンシュタイン、J. ペンシナー (Penciner)、Y. スターバーグ、および E. ペレド、「リチウム硫黄電池」(Lithium Sulfur Battery)、J. Electrochem. Soc.、135、1045ページ (1988年)、(4) H. ヤミンおよび E. ペレド、「非水性リチウム/硫黄セルの電気化学」(Electrochemistry of a Nonaqueous Lithium/Sulfur Cell)、J. Power Sources、9、281ページ (1983年)、ならびに (5) E. ペレド、Y. スターバーグ、A. ゴレンシュタイン、および Y. ラビ (Lavi)、「リチウム-硫黄電池：ジオキソランベース電解質の評価」(Lithium-Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolyte)、J. Electrochem. Soc.、136、1621ページ (1989年)。

## 【0037】

さて、図1を参照すると、本発明の好ましい実施態様によるセル10が示されている。セル10は、導電性物質からなる負極集電装置12を含んでいる。この集電装置は、電池のターミナル(図示せず)と、集電装置12が固定されている(リチウムなどの)負極14との間を通電する役割を果たす。負極14がリチウムまたは他の同様な反応性物質からなる場合、負極は集電装置12の反対側に形成された保護層8を含むのが好ましい。負極14または保護層8(存在する場合)は電解質領域16

内で液体電解質と接している。

【0038】

領域16は、正極と負極との電子の接触を阻止するセパレータの境界線によって輪郭が描かれる。正極18は、負極14と反対側のセパレータ層16の側面に接している。電解質領域16は電子絶縁体であると共にイオン伝導体であり、正極18は負極14とイオン結合しているが、電子絶縁状態にある。最後に、電解質領域16と反対側の正極18の側面は正極集電装置20に固定されている。集電装置20は正極電池ターミナル（図示せず）と正極18との間の電氣的接続をもたらす。

【0039】

正極と負極との電流接続を提供する集電装置12および20は、セルの電荷化学環境の劣化に抵抗し、放電および充電時にほぼ不変に保たれるようにする必要がある。1実施態様において、集電装置は、アルミニウム、銅またはステンレス鋼などの導電性材からなるシートである。正極は直接集電装置上に形成するか、または予め形成した電極を集電装置上にプレス成形するかにより、集電装置に固定可能である。集電装置上に直接形成された正極混合物はしっかり接着されていることが好ましい。正極薄膜は、膨張金属シート上に鑄造またはプレス成形することもできる。あるいは、クリンプシール、金属溶射、スパッタリングまたは当業者に公知の他の方法により、金属導線を正極に取りつけてもよい。硫黄ベースの正極は、電極間に挟まれた電解質セパレータと共にプレス成形することができる。正極と金属容器との間に良好な導電性を得るためには、例えば、炭素もしくはアルミニウム粉末または線維もしくは金属メッシュから形成された導電性基質を用いても良い。

【0040】

硫黄が全部電解質中に溶解した種として提供される場合、正極18は主として、炭素線維基質などの導電性物質と共に結合剤または他の添加剤を含んでいてよい。硫黄が固相および（溶解した）液相の両方で提供される場合、正極18には導電性物質や場合によって添加剤と共にいくつかの活性硫黄が含まれる。

【0041】

セパレータは、電解質区画16の全体または一部を占めていてよい。セパレータ

は、フェルト、紙または微孔質プラスチック膜などの高多孔質／透過性材であるのが好ましい。また、セパレータは、セル内で受ける電位下で電解質や他のセル成分による攻撃に抵抗しなければならない。適当なセパレータの例としては、当業者には公知の他のセパレータのなかでも、ガラス、プラスチック、セラミックおよびその多孔質皮膜が挙げられる。1つの特定の実施態様において、セパレータは、テキサス州ダラス所在のヘキスト・セラニーズ社 (Hoechst Celanese) から入手し得るセルガード (Celgard) 2300またはセルガード2400である。

#### 【0042】

セパレータは、液体電解質を流入させるための多孔質または微孔質の網目を有する「ポリマー」隔膜とも称されるタイプのものであってもよい。そのようなセパレータが、例えば、W. R. グレイス (Grace) & Co. に譲渡された米国特許第3,351,495号、ならびに全てベルコア社 (Bellcore) に譲渡された米国特許第5,460,904号、同第5,540,741号および同第5,607,485号に記載されている。これらの特許は全ての目的で参照として本明細書に組み込むものとする。

#### 【0043】

本発明のいくつかの実施態様において、セルは「薄膜」または「薄層」セルとみなしてよい。そのようなセルは、比較的薄い電極と電解質セパレータを有している。正極は、厚さが約300  $\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、約150  $\mu\text{m}$ 以下であればなお好ましく、約100  $\mu\text{m}$ 以下であれば最も好ましい。負極は、厚さが約100  $\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、約100  $\mu\text{m}$ 以下であればなお好ましい。最後に、電解質セパレータは（完全に組み立てられたセルの場合）、厚さが約100  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、約40  $\mu\text{m}$ 以下であればなお好ましい。

#### 【0044】

種々の薄膜の形態が可能である。図1は、一例を示している。この例では、本発明の薄膜電池の臨界寸法を規定する「分離距離」1が示されている。一般に、分離距離1は、セルのカソード液が存在する領域の境界線を規定している。より詳しく言えば、分離距離は、カソード液が負極から最も離れている後部境界線と、カソード液が負極の最も近くにある前部境界線との距離である。

#### 【0045】

薄膜セルの形態およびそれらの関連分離距離の他の例を、図2Aと図2Bに示す。図2Aは、領域22が正極と同一の広がりを持つ正極集電装置を含むセル10'を示している。このセルは、他の点では、図1に示されているものと同一である。また、「分離距離」が保護層8の電解質に面する側面（前部境界線）から集電装置／正極領域22の後側（後部境界線）まで伸びていることにも留意されたい。この実施態様では、集電装置は、導電性フォームか、エキスパンデッドメタルなどの導電性伸展する基質か、または金属コーティングしたポリマー繊維もしくは繊維などの他の薄い導電性網状構造であるのが好ましい。正極材は、集電装置によって提供される基質全体に散在される。

#### 【0046】

図2Bは、図2Aに示されているセルに関連する「対称的」なタイプのセル10''を示している。この場合も、正極は、領域22のフォームまたは伸展された集電装置と同一の広がりを持って示されている。しかし、この場合、2つの離れた電解質領域16が領域22をまたいでおり、2つの電解質領域16はそれぞれ保護層8で負極14に接している。この場合、分離距離1の後部境界線は領域22の中心に設けられる。

#### 【0047】

#### リチウム-硫黄液体電解質電池の電気化学的機構および化学的機構

再び図1を参照して、リチウム-硫黄セル10に関連する反応機構の説明を加えながら記載する。正常な充電時には、電子は正極から引き出されて電気的接続部38を超えて負極14に輸送される。正極18から電子が流出することにより、正極中に存在する化学種が酸化される。この反応で、リチウムイオンは、正極中に存在する硫化リチウムおよび／またはリチウム多硫化物から遊離する。正極中に残留する化学種は、一般式 $\text{Li}_2\text{S}_x$ （式中、 $x$ は1以上の値を有する）で表される。充電反応により、経時的に硫黄鎖がだんだん長くなる多硫化物種が生成する。例えば、正常な充電反応では、ある種の多硫化物における $x$ の値は12以上になり得ることは公知である。さらに、多硫化物のなかには、さらに酸化されて単体硫黄になるものもある。

#### 【0048】

負極では、電解質16中に存在するリチウムイオンが保護層8を通して輸送され、電子が導線38を移動するにつれて、リチウム金属に還元される。

上記の電極反応は放電時には逆方向に進行する。つまり、活性硫黄の電気化学還元により、電子が導線38から集電装置20を介して正極18に引っ張られる。これによって、単体硫黄（存在する場合）が還元されて、リチウム多硫化物および硫化リチウムを含めた種々のリチウム種が形成される。また、高酸化多硫化物が低酸化多硫化物および硫化リチウムに還元される。同時に、リチウムイオンが負極14から電解質を介して供給される。リチウムイオンは、負極14から（集電装置12を介して）導線38に流れる電子流と共に生成される。

#### 【0049】

一般に、高分子量の多硫化物（硫黄原子を多く含むもの）は、低分子量の多硫化物より可溶性が高い。放電時には、これらの高分子量種は、電解質中で溶液となり、セル全体を移動する。溶解した化学種の一部はリチウム金属負極へ移動し、そこで化学還元されて硫化リチウムなどの可溶性の低い低分子量化合物を形成する。この硫化リチウムのなかには、リチウム金属電極上の保護層として有効に作用し得るものもある。しかし、この有効量を超えて形成された硫化リチウムは溶液から沈殿し、セルでは役に立たなくなる。実際、この沈殿した硫化リチウム（および／または溶解度の低い低分子量多硫化物）は、もはや電気化学反応に直接参加することができない。従って、これらの化合物の沈殿により電池の容量が減少する。

#### 【0050】

沈殿した硫化物または多硫化物は、これらの化学種の局所溶液濃度とその溶解度限界を超えるために形成される場合もあるだろう。これは、これらの化学種の拡散速度より生成速度が速いとき、すなわち、局所電流密度が物質輸送速度に比べて大き過ぎるときに存在する条件下に発生する。つまり、溶液相の濃度勾配は、反応性生成物とその溶解度の限界まで蓄積される前に反応生成物を除去するに十分な程度に高い質量流束を支持しなければならない。本発明は、この問題を少なくとも2つの方法で解決する。第1に、本発明は、放電種が高溶解性かつ高移動性であり、それによって沈殿の生成の可能性を低下させる電解質溶媒を提供す

る。第2に、本発明は、可溶性種の局所濃度がその溶解度限界を超えない程質量流束が速い薄膜セルの設計を提供する。

#### 【0051】

ある程度の沈殿が発生し、その結果、固相の硫黄、硫化物および／または多硫化物がセル中に存在すると推定すると、これらの沈殿した電解活性種を電子およびイオン電荷担体を利用できるようにセルを設計することが重要である。そうした設計によって、セル中の活性硫黄の高利用率が得られる。そのためには、正極の導電性物質は、正極集電装置から導電性物質中のどの位置までの間にも常に障害のない電流路が存在するような連絡基質を形成する必要がある。導電性物質の連絡基質はまた、基質上に沈殿した電解活性種が堆積する余地ができるほど十分に「開放された」(open)状態でなければならない。最後に、正極に用いられるどの結合剤も、導電性物質と電解活性種との接触を妨げてはならない。例えば、結合剤は、沈殿した硫黄粒子および／または集電装置が完全に濡れて、そのために電子を交換し得なくなるほどの濡れ性を提供してはならない。

#### 【0052】

##### 薄膜セルの設計

上述のように、本発明の電池は薄膜形態で提供することが望ましい。これにはいくつかの利点がある。先ず第1に、そのようなセル(cell)は積層して電池(battery)を形成し得る。この構成では、電池の電極は電極の単位質量に対して比較的大きな表面積を有している。従って、電池の局所電流密度は比較的低く保たれ、それによってセル反応が比較的平衡に近い状態に保たれる。これにより電極表面にわたって比較的均一な電流密度が維持されるという利点がある。電流密度が極めて非均一なセルは一般に寿命が短い。何故ならば、電流密度が高い領域は、より大量のセル反応物質を消費(および生成)するからである。その結果、反応生成物(たとえば、めっきされたりチウムおよび硫化リチウム)は電流密度が高い領域ではより速く堆積する。これによって、望ましくないこけ状(mossy)のリチウム堆積物や、硫化物および多硫化物の沈殿が形成される可能性がある。セルが破壊されるまで連続サイクルで(沈殿物を含めた)電極材が不均質に分配される。

## 【0053】

他の利点としては、薄膜構成では、電極間の分離距離が比較的小さいために、濃度差が小さい割には急な濃度勾配が得られる。さらに、これによって、放電生成物の大きな質量流束が支持され、セルが高電流密度で作動することが可能になる。正極近傍で質量流束が不十分だと、硫化物および／または多硫化物の局所濃度が溶解度限界を超えるレベルまで高くなり、その時点で有害な沈殿が生じる。

## 【0054】

分離距離を適切に小さくして薄膜セルを設計するために、以下の分析法を用いることができる。液体電解質内の物質移動の支配的な限界モードは拡散であると推定される。定常状態拡散はフィックの第一法則によって支配され、この法則は電気化学システムについて以下のように表すことができる：

## 【0055】

$$i_l = (D \Delta C F) / l$$

〔上記式中、 $i_l$ はこのシステムの拡散限界電流密度、 $l$ は、(図1、図2Aおよび図2Bに関して上記に示した)カソード液領域内の分離距離、 $D$ は電流輸送種の拡散定数、 $\Delta C$ は、カソード液領域の分離距離にわたる濃度変化、 $F$ はファラデー定数、 $9.6845 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ である〕

## 【0056】

放電種のカソード液領域にわたる濃度差 $\Delta C$ も平均拡散定数 $D$ も概算することができるならば、正常作動時に予想される最大電流密度 $i_l$ に対するセルの分離距離を概算することができる。その場合、上記フィックの法則の分析から計算した値以下の分離距離を有するように製造した電池は、より大きな分離距離を有する電池より性能がよい。

## 【0057】

$F$ 、 $D$ および $\Delta C$ の積を約 $100 \text{ mA} / (\text{cm}^2 \mu\text{m})$ と推定した場合の種々の電流密度に対する分離距離を以下の表に示す。

## 【0058】

## 【表1】

最大電流 (mA)	分離距離 (ミクロン)
10	10
9	11
8	13
7	14
6	17
5	20
4	25
3	33
2	50
1	100
0.8	125
0.6	167
0.4	250
0.2	500
0.15	667
0.1	1000
0.05	2000

本発明の範囲内の薄膜セルの設計の中には、次式で規定される分離距離  $l$  を提供するものがある。

【0059】

$$l = (D \Delta C F) / i_1$$

式中、 $i_1$  はセルの作動時の最大電流密度である。一般に、このセルは約50サイクル以上にわたって  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  の最大定常状態電流密度で作動すると予想される。より好ましくは、分離距離は、約100 サイクル以上にわたって約  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  以上の最大定常状態電流密度が得られるように設計される。

【0060】

多くのシステムでは、以下の設計規準を用いてもよい。

$$l = A / i_1$$

式中、 $A$  は、好ましくは  $400 \text{ ミクロン/(mA/cm}^2)$ 、より好ましくは  $300 \text{ ミクロン/(mA/cm}^2)$ 、最も好ましくは  $200 \text{ ミクロン/(mA/cm}^2)$  である。

【0061】

#### 液体電解質

硫化リチウムと比較的低分子量の多硫化物とを可溶化するように設計された電解質組成物とを用いることより、リチウム-硫黄電池の性能を改善し得ることが

見出された。本発明の新規な電解質は、実際に、溶液中に硫黄放電生成物をより多く保持し、その結果、電気化学反応に利用できるように設計されている。一般に、本発明の電解質組成物は、リチウムを強力に配位する1種以上の溶媒を含む。これらの溶媒は、リチウムイオンの「イオノホア」である。イオノホアの例は、論文「リチウム化学、理論的かつ実験的概説」(Lithium Chemistry, A Theoretical and Experimental Overview)、アンヌ・マリー・サプス (Anne-Marie Sapse) およびポール・フォン・ラーグ・シュライヤー (Paul Von Rague Schleyer) 編、John Wiley & Sons、ニューヨーク (1995年) の第10章に記載されているようなポードンド、コロナンドおよびクリプタンドである。この論文は全ての目的で参照として本明細書に組み込むものとする。第10章はバルシュ (Bartsch) らによって書かれている。ポードンドは非環式多座配位子である。一般的な例はグリムおよびポリエチレングリコールである。コロナンドは単環式多座配位子である。一般的な例はクラウンエーテルおよび置換クラウンエーテルである。クリプタンドは多環式多座配位子である。

#### 【0062】

好ましい実施態様において、本発明の電解質溶媒は、エタングエーテル結合を有する1種以上の化合物を含む。これらの化合物は、一般式  $R_1 (CH_2CH_2O)_n R_2$  (式中、 $n$  は2~10の範囲、 $R_1$  および  $R_2$  は、置換アルキルまたはアルコキシ基を含めた、同一または異なるアルキルまたはアルコキシ基である) で表される。あるいは、 $R_1$  および  $R_2$  は、共に閉鎖環を形成して、例えばクラウンエーテルを形成していてもよい。線状溶媒の例には、グリム ( $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ ) および式  $(CH_2CH_2O)_n(CH_2O)_p$  (式中、 $p$  は約1~50の範囲である) の関連酸化物が含まれる。そのようなエトキシ反復単位化合物はリチウムイオン配位溶媒としての役割を果たす。好ましい実施態様において、主溶媒は、3~6の範囲の  $n$  値を有するグリムである。特に好ましい実施態様において、グリムはテトラグリム ( $CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3$ ) である。

#### 【0063】

本発明の電池は室温で作動することができる。しかし、本発明は、室温を僅かに超える温度で作動するシステムにも関する。作動温度範囲の選択は本発明の電

池用に好ましい電解質に影響を与える可能性がある。例えば、比較的低い作動温度では、低分子量の電解質が好ましく、従って、上述のエタングエーテル化合物の「n」値は2～10の範囲の低限になるであろう。温度がもっと高い場合には、その反対が該当する。

#### 【0064】

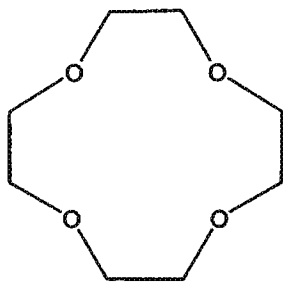
上述の電解質溶媒は本発明の電解質の主成分であるが、1種以上の補助溶媒を加えてもよい。そのような補助溶媒を用いる場合、補助溶媒はリチウムカチオンまたは硫化物／多硫化物アニオンを可溶化するものを選択するのが好ましい。特定の好ましい実施態様では、クラウンエーテルおよび／またはクリプタンドを補助溶媒として用いる。他の好ましい実施態様では、ドナーまたはアクセプター補助溶媒を用いてよい。

#### 【0065】

クラウンエーテルは、通常、反復エトキシ基および／またはプロポキシ基を有する大環状ポリエーテルである。3～20個の酸素原子を有するクラウンエーテルが合成されている。クラウンエーテルは典型的には下記に示すようなエトキシ単位  $(CH_2CH_2O)_n$  の結合からなっている。用いられる一般式は、 $n-C-m$  (式中、nは環サイズ、mは環中の酸素原子の数である) である。

#### 【0066】

##### 【化1】



本発明に用いられる市販のクラウン類には、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、およびジベンゾ-18-クラウン-6のような修飾クラウンが含まれる。クラウンエーテルは、無極性溶媒中でアルカリ金属カ

チオンを可溶化する錯化剤であることが知られている。12-クラウン-4は、リチウムカチオンに特異的であることが知られている。

#### 【0067】

置換クラウンエーテルにおいては、1個以上の水素原子が、線状、分枝または芳香族の炭化水素基で置換されている。これらの炭化水素基は、次には、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、ニトリル(CN)、ニトロ(NO<sub>2</sub>)、ヒドロキシ(OH)および他の通常の置換基で置換され得る。その例が、上記に参照した「リチウムの化学」と題する論文の第10章に示されている。特定の例としては、ジベンゾ-14-クラウン-4、テトラメチル-12-クラウン-4、ベンゾ-15-クラウン-5が挙げられる。クラウンエーテルを(-COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)などのポードンド基で置換して、ポードノーコロナンドまたは「ラリアートエーテル」(lariat ethers)を形成してもよい。

#### 【0068】

代替実施態様において、主溶媒はクリプタンドである。クリプタンドも、アルカリ金属カチオンと強力に錯体を形成することが知られている。クリプタンドは、構造的にはクラウンエーテルと類似であるが、追加の環を形成する追加の(-XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)架橋を有している。Xは、酸素、窒素、または硫黄原子であってよい。しばしば、Xは窒素であり、対応クリプタンドが3つの(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)架橋を介して結合した2つの窒素原子を含むと記載されている。これらの化合物は一般に、3つの架橋のそれぞれにおける酸素原子の数で識別される。従って、2つの架橋がn=2(酸素原子2個)を有し、3番目の架橋がn=1(酸素原子1個)を有するクリプタンドは[2.2.1]-クリプタンドと識別される。

#### 【0069】

補助溶媒の他の一般種の例は、カチオンを可溶化する傾向があるドナー溶媒と、アニオンを可溶化する傾向があるアクセプター溶媒である。ドナー溶媒は高ドナー数DNを特徴とする。本発明に用いられるドナー補助溶媒およびアクセプター補助溶媒両方の望ましい特性は、誘電率εが高いことである。そのような溶媒は、通例、イオン溶質または接触イオン対の解離を促進する。

#### 【0070】

一般に、ドナー溶媒はルイス塩基の特性を示す溶媒である（非プロトン性溶媒であってよい）。通常、これらの溶媒は、リチウムイオンなどのカチオンの溶媒和に良好である。ドナー溶媒は、共有結合化合物のイオン化を促進して緊密（または接触）イオン対を形成する。溶媒のドナー数の概念は、ソーヤー（Sawyer）およびロバート・ジュニア（Roberts, Jr.）による「化学者のための実験的電気化学」（Experimental Electrochemistry for Chemists）、John Wiley & Sons、ニューヨーク（1995年）に詳細に説明かつ例示されている。この参考文献は全ての目的で参照として本明細書に組み込むものとする。

#### 【0071】

適当なドナー補助溶媒としては、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、リン酸トリブチル、リン酸トリメチル、N，N，N'，N'-テトラエチルスルファミド、テトラメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミンおよびペンタメチルジエチレントリアミンが挙げられる。これらはリチウムイオンの溶媒和を支援する。

#### 【0072】

適当なアクセプター溶媒は硫化物および多硫化物アニオンの溶媒和を支援する。アクセプター溶媒は、ルイス酸の特性を示す溶媒（プロトン性溶媒でも非プロトン性溶媒でもよい）であり、アニオンの溶媒和を促進する。例としては、メタノールなどのアルコール類、エチレングリコールなどのグリコール類、およびポリエチレングリコールなどのポリグリコール類、ならびにニトロメタン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、二酸化硫黄および三フッ化ホウ素がある。

#### 【0073】

本発明の電解質溶媒は、必ずしもドナー溶媒種やアクセプター溶媒種には分類されない他の補助溶媒を含んでもよいと理解されたい。そのような追加の補助溶媒の例としては、スルホラン、ジメチルスルホン、炭酸ジアルキル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキソラン、炭酸プロピレン（PC）、炭酸エチレン（

EC)、炭酸ジメチル(DMC)、ブチロラクトン、N-メチルピロリジノン、ジメトキシエタン(DMEまたはグリム)およびそのような液体の組み合わせが含まれる。

#### 【0074】

一般に、本発明の液体電解質溶媒は、約50~100重量%の主溶媒(塩を除く)を含み、主溶媒は、通常、上述のエタングエーテル化合物などの1種以上のポーダンドである。残りは、上記に列挙した1種以上の補助溶媒である。電解質溶媒は、約50~100重量%の主溶媒を含むのがより好ましく、約70~90重量%の主溶媒を含むのが最も好ましい。上述のように、主溶媒は、1種以上の上記リチウム配位イオノホア(グリムなどのポーダンドや、クラウンエーテルなどのコロナンド、またはクリプタンド)である。電解質溶媒は、主溶媒の外に、残りを補う1種以上の補助溶媒(上記のもの)を含んでいてよい。

#### 【0075】

本発明の電解質溶媒を含む電池セル用の代表的な(但し、任意選択の)電解質塩には、例えば、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、リチウムトリフラート( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、ならびに、負極用の金属の選択に応じた対応する塩、例えば、対応するナトリウム塩が含まれる。上記に示したように、電解質塩は本発明の電池に関しては任意成分であり、電池の放電時には、形成された金属硫化物または多硫化物が、電解質塩、例えば、 $\text{M}_{x/z}\text{S}$ (式中、 $x$ は0~2、 $z$ は金属の原子価である)として作用することができる。

#### 【0076】

固相中に硫黄が存在するか否かに係わらず、本発明の電池セルは、約3~30モルの硫黄濃度の電解質で作動するのが好ましく、電解質の濃度が、約7~25モルの硫黄であればなお好ましく、約10~20モルの硫黄であれば最も好ましい。この測定に用いられる硫黄は電解活性種の硫黄原子である。従って、例えば、1モルの $\text{Li}_2\text{S}$ は1モルの硫黄に対応するのに対し、1モルの $\text{Li}_2\text{S}_5$ は5モルの硫黄に対応し、1モルの $\text{S}_8$ は8モルの硫黄に対応する。

#### 【0077】

液体電解質を用いるシステムのなかには、「ポリマー」セパレータ膜を有すると称されるシステムがあることを理解されたい。そのようなシステムは本発明に関しては液体電解質システムとみなされる。これらのシステムに用いられるセパレータ膜は実際には毛管作用により小孔中に液体電解質を保持する役割を果たす。多孔質または微孔質の網目は、実質的に、液体電解質の流入領域となる。上記のように、そのようなセパレータが、例えば、W. R. グレース社に譲渡された米国特許第3,351,495号、ならびに、全てベルコア社に譲渡された米国特許第5,460,904号、同第5,540,741号および同第5,607,485号に記載されている。

#### 【0078】

##### 正極

正極は、放電時に負極からの金属イオンと反応して還元され得る電解活性物質を利用しなければならない。本発明において、電解活性物質には、かなりの実質的な「硫黄」分画が含まれる。これは、正極がその電気化学エネルギーを全面的に硫黄に依存しなければならないという意味ではないが、そうなる場合が多い。

#### 【0079】

上述のように、正極の電解活性硫黄は、単体であるか、または理論的に完全に充電された状態の電池中では単体になると考えられる硫黄を表す「活性硫黄」と見なしてよい。正極の硫黄に異なる定義を与えてもよい。つまり、単体硫黄、負極由来の金属硫化物および負極由来の金属多硫化物の少なくとも1つと定義してもよい。これらの定義は種々の充電状態における正極を包含する。例えば、完全に充電されたセルが単体硫黄のみしか含んでいないとしても、わずかに放電したセルは、その単体硫黄の幾分かが、金属多硫化物または金属硫化物に還元されていると考えられる。さらに、本発明の特定のセルのなかには、理論的に完全に充電された状態では、正極が完全に単体硫黄に変換されることを必要としないものもある。場合によっては、正極を、例えば、 $Li_2S_x$ （式中、 $x$ は5以上である）におけるような高度に酸化された形態のリチウム多硫化物にすることが可能であろう。完全に充電された正極は、そのような多硫化物の混合物と共に、単体硫黄、および場合によっては若干の硫化物さえ含んでいる可能性もある。充電時には、正極は通常均一な組成のものではないことを理解されたい。つまり、若干量

の硫化物、硫黄、および種々の  $x$  値を有する多硫化物の組み合わせが存在するであろう。

#### 【0080】

活性硫黄成分の一部または全てが電解質溶媒中に溶解可能である。活性硫黄が完全に溶解している場合、正極の固相構造は導電性物質だけを含んでいるが、結合剤または他の添加剤を幾分含む場合もある。硫黄は、正極の導電性物質での反応溶液によってもたらされる。

#### 【0081】

本発明の固相硫黄正極は、電解活性硫黄と密接する導電性物質を含むのが好ましい。電解活性物質もイオン伝導体と密接していなければならない。先に参照したチューの特許において、イオン伝導体は、典型的には、正極中に存在する別々に添加されたゲル体または固体物質であった。本発明の液体電解質電池においては、イオン伝導体は、正極を介して透過し、それによって硫黄（単体硫黄、金属多硫化物および／または金属硫化物）と密接状態を保つ電解質自体であるのが好ましい。

#### 【0082】

複合正極の導電性物質の例としては、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素－炭素結合および／または炭素－窒素二重結合を有する導電性化合物、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールなどの導電性ポリマーおよびそのような導電性物質の組み合わせが含まれるが、それらには限定されない。正極の導電性物質は電極触媒活性を有していてもよい。

#### 【0083】

上述のように、正極の導電性物質は、正極集電装置から導電性物質のどの位置までの間にも常に障害のない電流路が存在するような連絡基質を形成するのが好ましい。これによって、電解活性部位の利用率が高くなり、反復サイクルにわたって荷電担体への接近可能性が維持される。そのような導電性物質はフェルトや紙などの繊維性材料である場合が多い。適当な材料の例としては、ニューハンプシャー州ロチェスター所在のリダル・テクニカル・ペーパー社 (Lydall Technical Paper Corporation) のカーボン紙や、ニューヨーク州ランカスター所在のエ

レクトロシンセシス社 (Electrosynthesis Company) から入手可能なグラファイトフェルトが挙げられる。

#### 【0084】

硫黄は、導電性材料を含む複合基質中に均一に分散されているのが好ましい。本発明の完全充電状態の硫黄ベース正極における硫黄と導電性物質との好ましい重量比は、約50：1以下であり、約10：1以下であればなお好ましく、約5：1以下が最も好ましい。これらの比率が適当であると考えられる硫黄には、沈殿した硫黄または固相の硫黄、電解質に溶解している硫黄が含まれる。導電性物質と結合剤との重量比は、約1：1以上であるのが好ましく、約2：1以上であればなお好ましい。

#### 【0085】

硫黄ベースの複合正極は、場合によって、さらに性能向上添加剤を含みうる。性能向上添加剤には、例えば、結合剤、電極触媒（電極触媒の中でも、例えば、フタロシアニン、メタロセン、ブリリアントイエロー〔ウィスコンシン州ミルウォーキー市ウエストセントポール大通り1001のオールドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Company, Inc.) のオールドリッチ・ファイン・ケミカル・カタログ・ハンドブックの登録番号3051-11-4〕、界面活性剤、分散剤（例えば、電極成分の均一性を改善するための）、ならびに、リチウム負極を保護するための添加剤を形成する保護層（例えば、有機硫黄化合物、リン酸塩、ヨウ化物、ヨウ素、金属硫化物、窒化物およびフッカ物）が含まれる。好ましい結合剤は、（1）液体電解質中で膨張せず、（2）液体電解質により硫黄を部分的に濡らすが、硫黄を完全には濡らさない。適当な結合剤の例としては、ペンシルベニア州フィラデルフィア所在のエルフ・アトケム社 (Elf Atochem) から入手し得るキナール (Kynar)、ポリテトラフルオロエチレン分散剤、およびポリエチレンオキsid（例えば、分子量は約900k）が挙げられる。他の添加剤には、化合物の骨格中にジスルフィド結合を用いる電解活性有機ジスルフィド化合物が含まれる。電気化学エネルギーは、この化合物の骨格中のジスルフィド結合を可逆的にこわすことによって生成する。充電時には、ジスルフィド結合は再形成される。本発明における使用に適した有機ジスルフィド化合物の例は、デジョンゲ (DeJonghe) ら

に付与された米国特許第4,833,048号および同第4,917,974号、ならびにビスコ  
らに付与された米国特許第5,162,175号に記載されている。

#### 【0086】

##### 正極の製造法

上述のように、本発明の重要な特徴は、導電性物質と密接して電解活物質（通常は硫黄）を有する電極を提供する能力である。これによって、活性物質との間の電子の移動が促進されて、活性物質のほぼ完全な利用が可能になる。良好に利用するには、イオンが硫黄に容易に近づくことも要求される。この規準は、作動時に、正極の硫黄と（必要なイオン伝導媒体となる）液体電解質との密接状態を確実にすることにより満たされる。従って、正極は、殆ど全ての硫黄が液体電解質と接することができるほど電解質に対して透過性にしなければならない。

#### 【0087】

本発明に用いるのに適した正極の製造法に関する詳細が、（既に参照として本明細書に組み込んでいる）米国特許第5,582,623号に記載されている。この出願では、硫黄と導電性物質のほかにゲル体または固体のイオン伝導体を含む3部構成の正極について多くの検討がなされている。本発明に用いられる正極は、イオン伝導体として電解質自体に依存し、従って、別のイオン伝導体を必要としない。しかし、上記の米国特許第5,582,623号に記載されている製造の詳細は、大部分が本発明に用いられる電極にも適用可能である。

#### 【0088】

本発明に用いるのに適した硫黄ベースの正極の1つの製造プロセスが、図3Aのフローチャートに略記されている。プロセス300は、302から開始され、次いで工程304で、液体および正極成分の少なくとも一部からスラリーを調製する。スラリーの固体成分は、活性硫黄、導電性物質、分散剤および結合剤を含みうる。スラリー形成後、スラリーを集電装置またはカーボン紙導電性物質基質などの基体上にコーティングする。工程306を参照されたい。この時点で、蒸発を含めた任意の数のプロセスを介してスラリー液を除去してもよい。次いで、工程308で、得られた「予備形成（予め形成しておいた）正極」を加熱などのコーティング後のプロセスに従って処理して、種々の固相電極成分を結合させる。工程308

の終了後に、完成された電極が生成する。次いで、工程310で、完成された電極をセルに組み立て、312でプロセスが完了する。

#### 【0089】

プロセス300中に、任意工程350、352および354で示されているような種々の時点で硫黄を正極に導入してもよい。硫黄はこれらの工程のうちの少なくとも1つの工程で導入してよい。工程350で、硫黄を固体成分の1つとして工程304で調製されたスラリーに任意に導入してもよい。工程350での硫黄の導入を「I型」プロセスと称する。工程352では、硫黄を電極処理工程308中に導入してもよい。これを「II型」プロセスと称し、典型的には、予備形成電極に単体硫黄の濃縮溶液を加えることを含む。最後に、工程354で、「III型」プロセスにおいてセルの組み立て（工程310）中に電極に硫黄を導入してよい。この場合、硫黄は濃縮電解液中被加えられる。硫黄を350、352および354のうちの1工程以上で電極に添加してよいことを認識することが重要である。

#### 【0090】

スラリー調製工程304では、この手順により、固体が分散され、安定化しかつ凝集していない均一なスラリーが生成される。特定のスラリー調製法についての詳細は、固体内容物の種類および重量パーセントならびに用いられる液体溶媒の種類および量に応じて異なる。しかし、多くのスラリー調製法に典型的な一般手順はいくつか存在する。

#### 【0091】

スラリーは、典型的には、液相に分散および／または溶解した固体を含む。固体スラリー成分は、導電性物質、結合剤、分散剤、固体および／またはゲル体のイオン伝導体、ならびに活性硫黄を含み得る。典型的には、スラリー中の固体内容物は、液相全体に均一に分散しているが、固体の一部または全部が液相に溶解していてもよいし、固体が全く液相に溶解していなくてもよい。

#### 【0092】

第1のスラリー調製法において、活性硫黄（存在する場合）、導電性物質、および分散剤を、適切な溶媒中で均一な分散液が形成されるまで攪拌混合する。好ましい実施態様においては、分散剤は、最終生成物では機能しないし重量を増や

すだけなので、スラリーには添加しない。溶媒 (m l) と固体物質 (g) との比率は、スラリーの所望の組成とテクスチャに応じて異なる。液体と固体の数種の重量パーセント範囲を図3Bの表に示す。分散液が均一に混合されたら、分散液を連続的に攪拌混合しながら分散液に結合剤を少しずつ加える。分散液を連続的に攪拌混合しながら結合剤を徐々に加えることにより、綿状沈殿とかさばった大きな凝集物の形成が阻止される。溶媒 (m l) に対する結合剤 (g) の範囲も図3Bの表に示されている。スラリーを24時間以上攪拌混合した後、スラリーを3本ロールミルに通して均一にする。

#### 【0093】

第2のスラリー調製法では、活性硫黄、導電性物質および分散剤を適切な溶媒中で分散液が均一になるまで攪拌混合する。この分散液を分散液#1とする。好ましい実施態様では、スラリーに分散剤を添加しない。第2の分散液を調製するために適切な溶媒に結合剤を添加し、これを分散液#2とする。分散液#2も均一になるまで攪拌混合する。次いで、連続攪拌混合中の分散液#1に分散液#2をゆっくり加える。スラリーを24時間攪拌混合し、次いで、3本ロールミルに通してさらに均一にする。

#### 【0094】

スラリーに用いられる代表的な導電性物質には、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素-炭素結合および/または炭素-窒素二重結合を有する導電性化合物、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールなどの導電性ポリマーおよびそのような導電性物質の組み合わせが含まれるが、それらには限定されない。スラリー中の導電性物質は、正極全体の電子輸送および電子伝導の機構を提供する。スラリーの固体内容物中の導電性物質の重量パーセントは、典型的には、15~85%の範囲であるが、100%という高率であってもよい。

#### 【0095】

部分的にスラリーを含む代表的な結合物質には、ポリエチレンオキシド、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどの高分子物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールなどの

導電性ポリマー、およびそのような高分子物質の組み合わせが含まれる。結合剤をスラリーに添加して、スラリー中の固体の分散を促進するかおよび／またはスラリー中の固体を偏析、凝集および／または綿状沈殿から安定化してもよい。また、結合剤を添加して、正極の力学的全体性を強化したり、固体-固体界面および／または固体/液体界面における力学的かつ電気的接触を向上させたり、複合正極全体の電子伝導および／またはイオン伝導を増強させたり、さらには電気化学的レドックス反応を促進したりしてもよい。スラリー中の結合物質の固体内容物重量パーセントは、典型的には、5～50%の範囲であるが、0%という低率であってもよい。

#### 【0096】

一部にスラリーを含む代表的な分散剤には、低分子量ポリエチレングリコール、大豆レシチンなどの分散剤、当業界では周知の分散剤が含まれるが、それらには限定されない。スラリー中の分散剤の固体内容物重量パーセントは、25%もの高率でも、0%もの低率であってもよいが、典型的には2～10%である。

#### 【0097】

スラリーに活性硫黄を添加してもよく、このタイプの硫黄充填法はI型硫黄充填法とみなす。スラリーに添加される活性硫黄には、単体硫黄、硫化物、多硫化物、レドックス硫黄ポリマー、およびそのような硫黄含有物質の組み合わせが含まれるが、それらには限定されない。

#### 【0098】

典型的には、液相がスラリーに加えられる。液相は、固体内容物の分散を良好にしたり、凝集を阻止したり、および／または溶解させたりするビヒクルとして作用することができる。典型的な液相には、アセトニトリル、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、二硫化炭素、テトラグリム、フタル酸ジブチルおよびアセトンが含まれるが、それらには限定されない。

#### 【0099】

正極は、マイヤーのロッド法のいくつかの変形法を用いて（工程306で）スラリーからコーティングすることができる。集電装置に接着された状態の均一でクラックの無いコーティングを形成するためには、特に、平坦なシート状集電装置

上に厚い正極コーティングを調製しようとするときに、コーティングプロセスに特別な注意を払わなければならない。以下の方法が許容し得るものであると認められた。

#### 【0100】

方法#1： この方法は、集電装置のアルミニウムやステンレス鋼などの金属箔上に薄膜コーティングを施す場合に用いられる。スラリーを金属集電装置上に直接マイヤーロッドコーティングし、溶媒を蒸発させる。コーティングの厚さは、用いられるマイヤーロッドの種類、スラリーのコンシステンシー、およびマイヤーロッドを通過させる回数によって調節する。例えば、厚さ $25\mu\text{m}$ のコーティングは、ワイヤ径が約 $0.198\text{ cm}$  ( $0.078$  インチ) のマイヤーロッドに1回通して形成し得る。

#### 【0101】

方法#2： この方法は、集電装置のアルミニウムやステンレス鋼などの金属箔上に厚膜コーティングを施す場合に用いられる。方法#2は、方法#1に記載のものと類似であるが、主な違いは、マイヤーロッドと基体との間に予め形成された間隙を有するマイヤーロッドでコーティングする点である。好ましい実施態様において、この間隙は約 $0\sim 200\mu\text{m}$ の範囲である。

#### 【0102】

方法#3： この方法は、カーボン紙の網目および炭素フェルト材へのスラリーの含浸に用いられる。この方法では、スラリーをカーボン紙に真空含浸させる。カーボン紙を、真空板に合わせて成形したシルクスクリーン上に乗せる。カーボン紙の裏側を真空状態にしながら、マイヤーロッドコーティング法に従ってカーボン紙にスラリーを含浸させる。真空にすることにより、カーボン紙にスラリーが充填され、スラリーがカーボン紙の厚みを通してより均一に分配される。カーボン紙に含浸させるスラリーの量は、シルクスクリーンのメッシュサイズ、マイヤーロッド番号、スラリーの粘度、そして、勿論、マイヤーロッドに通す回数に応じて異なる。

#### 【0103】

上述のように、II型プロセスにおいては、処理工程308の間に、活性硫黄を電

極に導入する。平坦な金属シート状集電装置上またはカーボン紙の網目中にスラリーをコーティングし、乾燥させたら、予備形成正極が完成したとみなされる。予備形成正極は、加熱処理、化学処理などの種々の異なる手順にしたがって処理することができる。可能な化学処理は、正極に添加剤および／または活性硫黄を充填する役割を果たす。正極に活性硫黄を添加する1つの方法は、単体硫黄を適切な高揮発性溶媒に溶解させ、次いで、硫黄を予備形成正極の表面上で再結晶させるものである。

#### 【0104】

この方法で予備形成正極に硫黄を充填する方法には特定の利点がある。例えば、導電性網目を、硫黄溶解中に受ける応力下で剥離しないように形成かつ最適化することができる。

#### 【0105】

最終的なセルの組み立て（工程310）は、種々の方法で行ってよい。最終的なセルの組み立ての一部は正極構造中に電解質を挿入することである。電解質が溶解活性硫黄を含む場合、この工程中に充填される硫黄はIII型硫黄充填と見なされる。電解質が正極領域内に残っているように注意しなければならない。セル内の液体が多すぎると、炭素電極からの活性硫黄の有害な損失を招きかねない。一方、溶解硫黄種が正極のレドックス部位との間を行ったり来たりできる連続通路を用意するのに十分な電解質を正極に添加しなければならない。さらに、正極、次いでセパレータを介して負極表面までの適当なイオン通路の存在を確保するように注意しなければならない。正極への電解質の挿入に用いる方法は、主として、正極の小孔の構造と、液体電解質の揮発性とに応じて異なる。一般に、電解質が低揮発性なら、電解質をより容易に正極に充填することができる。一方、揮発性溶媒は一般に粘度が低く、従って、より効率的に正極の小孔構造に侵入し得る。カソード液は、以下のように正極に真空含浸させてよい。まず、カソード液を電極上にのせる。次いで、電極の下を数分間真空状態にする。最後に、真空を解除する。

#### 【0106】

上記のプロセスを一括処理工程の点から説明してきたが、当業者には、このプ

ロセスの多くの工程を先に参照した米国特許第5,582,623号に記載のような連続工程で実施し得ることは自明であろう。

#### 【0107】

##### 負極

負極は、最も一般的には、本発明の硫黄ベースの複合正極と組み合わせた負極として機能し得るものであれば、どのような金属でも、金属、ガラス、炭素または金属／炭素材料の混合物を含んでいてもよい。従って、例えば、本発明の正極および電解質と組み合わせて、いずれのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属または遷移金属（ポリエーテル電解質は $Zn^{2+}$ などの二価のイオンを輸送することが知られている）、特に、リチウムおよび／またはナトリウムを含む合金を含む負極も本発明の範囲内に包含される。

#### 【0108】

言いかえれば、本発明の電池に用いられる負極は、（単体または合金形態の）金属、または、例えば、炭素挿入電極またはガラス基質電極に用いられるような金属のイオンを含んでいてよい。上記で説明したように、この負極からの金属イオンは、電池の放電時に、単体硫黄または多硫化物と共に、金属の硫化物または多硫化物を生成する。得られた金属硫化物および多硫化物の一部は、正極近傍に局所化されて残留し得る。しかし、これらの放電生成物のある分画は、電解質溶媒に溶解して、電池の液体含有領域を通して自由に移動するであろう。上述のように、これらの溶解した放電生成物の一部は、実際には、溶液から沈殿し、その後の電気化学反応には利用できなくなり、それによって電池の容量が減少する可能性がある。本発明はこの問題に取り組む。

#### 【0109】

好ましい1実施態様において、負極材料は、リチウムもしくはナトリウムなどの金属や、これらの金属のうちの1種と1種以上の追加のアルカリ金属および／もしくはアルカリ土類金属との合金を含む。好ましい合金としては、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－シリコン合金、リチウム－スズ合金、およびナトリウム－鉛合金（例えば、 $Na_4Pb$ ）が挙げられる。他の金属電極には、マグネシウムおよびその合金などのアルカリ土類金属電極、アルミニウム、亜鉛お

よび鉛ならびにそれらの合金などの遷移金属電極が含まれ得る。

#### 【0110】

上述の金属負極の表面を、電解質側に保護層を含むように修飾することができる。この保護層は、リチウムイオンに対して伝導性で、かつ反復サイクル時に、リチウムの樹枝状結晶または「コケ状」リチウムの生成を阻止する助けをする必要がある。保護層は、有機硫黄化合物、リン酸塩、ヨウ化物、窒化物およびフッ化物を含めた添加剤の作用によって生成することができる。保護層は、負極からの金属イオンに対して導電性の不活性物理的障壁から予備形成してもよい。そのような予備形成される保護層の例としては、リン酸リチウム、ケイ酸塩ガラス、ポリマー、またはそれらの組み合わせがある。特に好ましい実施態様において、保護層は、ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン) (「PTMSP」) である。保護された負極は、電解質セパレータを必要としないであろうから、本発明の薄膜電池をさらに薄くつくることができる。

#### 【0111】

代替実施態様において、負極は、炭素ベースのリチウムイオン電極などの挿入電極であってよい。そのような電極は、日本のソニー社から市販されているリチウムイオン電池である。これらの材料は、ジェフリー・ダーン (Jeffrey Dahn) により、「リチウム電池、新材料、新材料、開発および考察」の第1章、前掲に記載されている。この参考文献は参照として本明細書に組み込むものとする。一般に、そのような電極は、式  $Li_yC_6$  (式中、 $y=0.3 \sim 2$ ) で表される。多くのこれらの材料の場合、完全に充電された電極は、式  $LiC_6$  で表される。挿入電極基質は、極めて無秩序な炭素などの間に、グラファイト、石油コークス、炭素が挿入されている。挿入された炭素も、ホウ素、リン、または他の適切な不純物でドーピングされている可能性がある。一例では、そのような炭素は、炭素生成物がいくらかの水素もしくはシリコンまたはその両方を保持するように、炭素または炭素-シリコン含有ポリマーの低温 (約750℃) 熱分解から生成させてもよい。〔佐藤 (Sato) ら、「無秩序炭素間におけるリチウム貯蔵の機構」 (A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons)、Science、264: 556 ページ、(1994年4月22日) 参照〕。この論文では、ポリ p-フェニレンベースの

炭素内にLiを挿入した好ましい負極を用いて極めて良好な結果が得られたことが記載されている。

#### 【0112】

Li/Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびLi/SiO<sub>2</sub>などのガラス基質負極を本発明の電池に用いてもよい。これらの電極は、リチウムイオンが充電時に層間に挿入され、放電時に放出される上述の炭素ベースの挿入電極に類似している。そのようなガラス基質電極が、田原 (Tahara) ら、ヨーロッパ特許出願第93111938.2号 (1993年)、イドタ (Idota) ら、カナダ特許出願第21134053号 (1994年)、およびI. コートニー (Courtney) ら、テキサス州サンアントニオにおいて1996年10月6～11日に開催された電気化学学会、秋季学会の会議抄録、96-2 巻、抄録番号66、88ページ (これらの文献はそれぞれ全ての目的で参照として本明細書に組み込むものとする) を含めた種々の参考文献に記載されている。

#### 【0113】

##### 利用率

多くの場合、本発明の電池セルは充放電可能なセルすなわち二次電池 (セル) である。1回だけ放電する一次電池 (セル) と異なり、本発明の二次電池は、2回以上の充放電サイクルを反復する。本発明の二次電池は、典型的には50回以上のサイクルを反復し、各サイクルは、(サイクルの放電時の1,675 mA h/gの硫黄出力の1割として測定して) 約10%以上の硫黄利用率を有する。より好ましくは、50回以上のサイクルで、約20%以上 (最も好ましくは約30%以上) の最低硫黄利用率を有する。あるいは、本発明の二次電池は2回以上のサイクルを反復し、各サイクルは、50%以上の正極硫黄利用率を達成する。

#### 【0114】

本明細書に用いられている「利用率」は、電極中の全ての単体硫黄が利用された場合、電極が硫黄から1,675 mA h/gを生成することを推定してのものである。すなわち、利用率100%は、セル中の硫黄からの1675 mA h/gに対応し、利用率10%は、セル中の硫黄からの167.5 mA h/gに対応する。

#### 【0115】

上述のように、リチウム-硫黄セルに本発明の電解質を用いることの利点の1

つは、これらの電解質が比較的不溶性の硫化物および多硫化物放電生成物を「重間」(circulation)させ続けることにある。本発明の薄膜セルの幾何学的形態も上記目的に役立っている。これによって、反復サイクル後もセルの容量を高く保つことができる。

#### 【0116】

硫黄放電生成物を高度に可溶化する本発明の電解質を使用する場合、「自己放電」を考慮に入れなければならないことを理解されたい。つまり、正極の放電生成物は本発明の電解質中では極めて可溶性であるために、これらの生成物は自動的に正極から溶解して負極に移動し、そこで電気エネルギーを生成することなく化学還元される可能性がある。そのような自己放電機構は回避されるべきであることは自明である。この作用を軽減する1つの方法は、負極上に保護層をつくり、溶解したこれらの放電生成物が負極に到着して反応するのを阻止する方法である。上述のように、そのような保護層は一般に金属イオンを伝導するが、殆どの他の種が負極に達するのを阻止する。先に述べたように、保護層の例としては、リン酸リチウム、ケイ酸塩ガラス、ポリマー、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0117】

##### 【実施例】

本発明の種々の態様により提供される性能の利点を例証するために種々の実験を行った。そのような実験のいくつかの結果を図4の表に示す。この表に記載されている実験は、本発明の発明者によるかまたは本発明者の指示の元に行われたリチウム-硫黄液体システムの全ての実験の少数の見本を示すに過ぎないものと理解されたい。実験は、主として、本明細書に提示されたガイドラインに従ったときに達成し得る高い性能レベルを示すべく提供されている。

#### 【0118】

##### 実施例1

50(重量)%の単体硫黄と、24%のカーボンブラックと、18%のポリエチレンオキシド[Mw=900 k(PEO)]と、2%のBr i jと、6%のリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドとをアセトニトリル溶液中で混合(溶媒対固体

重量比=20:1)して、正極膜を形成した。成分を約2日間スラリーが十分に混合され均一になるまで攪拌混合した。薄い正極膜を直接、ステンレス鋼製の集電装置上に鑄造し、溶媒を周囲温度で蒸発させた。得られた正極膜は、重量が約0.0015 g/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0119】

セパレータは、公称厚さが0.0254mm(1ミル)の微孔質高分子シート(ヘキスト・セラニーズ社、セルガード2400)であった。正極膜および微孔質セパレータを一晩真空乾燥して水分を除去してから、最終的なセルの組み立てのためにアルゴングローブボックスに移した。

#### 【0120】

テトラグリムに溶解させたリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドの0.5モル溶液である電解質(ノースカロライナ州シャルロッテ所在のスリーエム社(3M Company))65 $\mu$ lを正極膜上に配置し、次いで、正極上に微孔質セパレータをのせた。次いで、追加の90 $\mu$ lの電解質を微孔質セパレータ上に配置した。厚さ0.127mm(5ミル、125ミクロン)の高純度リチウム負極膜(ノースカロライナ州ガストニア所在のFMC/リスコ社(Lithco))を微孔質セパレータシートの方の側面上にのせた。

#### 【0121】

次いで、オクラホマ州タルサ所在のマッコール社(Maccor Inc.)の4000シリーズ電池テストシステムを用い25℃でセルを評価した。このセルを、セル中の硫黄の180mAh/g、すなわち、11%の硫黄利用率に対応する定容量までサイクル反復させた。それぞれ1.8ボルトおよび3.2ボルトのカットオフ電圧に対して用いられた放電率は90 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>、充電率は40 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>であった。図5は、このセルの各充放電サイクル後の放電電圧限界を示している。グラフから明らかに、このセルの性能は極めて安定しており、600回以上のサイクルが得られた。

#### 【0122】

### 実施例2

正極膜は、実施例1に記載のものと同一のスラリーを炭素繊維紙(ニューヨー

ク州ロチェスター所在のリンダール・テクニカル・ペーパー社 (Lyndall Technical Paper) ) に含浸させて製造し、溶媒を蒸発させた。この正極は、硫黄充填プロセスがI型(「方法」の項参照)であるようにスラリーを含浸させたカーボン紙であった。得られた正極膜は、重量が約 $0.0029 \text{ g/cm}^2$ であり、これを一晚真空乾燥してから、最終的なセルの組み立てのためにアルゴングローブボックスに移した。

#### 【0123】

テトラグリムに溶解させたりチウムトリフルオロメタンスルホンイミド0.5モル溶液 $135 \mu\text{l}$ を正極膜上に配置し、次いで、微孔質セパレータを正極上にのせた。セパレータは実施例1に記載のものと同一であった。次いで、追加の $45 \mu\text{l}$ の電解質を微孔質セパレータの他方の側面上に配置した。次いで、厚さ $0.127 \text{ mm}$ (5ミル、125ミクロン)のリチウム負極膜(ノースカロライナ州ガストニア所在のFMC/リスコ社)を微孔質セパレータシート上にのせた。組み立てられたセルを $1.38 \text{ Pa}$ (2 psi)で圧縮した。

#### 【0124】

セルを実施例1に記載のものと類似の条件下にテストした。用いた放電および充電率は $90 \mu\text{A/cm}^2$ であった。図6は、各充放電サイクル後のこのセルの硫黄利用率を示している。グラフから明らかなように、このセルの性能は極めて安定しており、約40%の硫黄利用率で70回以上の充放電サイクルが得られた。

#### 【0125】

##### 実施例3

70(重量)%のカーボンブラックと、25%のポリエチレンオキシド(PEO、 $M_w=900 \text{ k}$ )と、5%のBrijとからなるスラリー組成物を用いて、実施例2に記載のものと類似の正極膜を製造した。得られた正極膜は、重量が約 $0.0037 \text{ g/cm}^2$ であり、これを真空乾燥してから、最終的なセルの組み立てのためにアルゴングローブボックスに移した。(この正極はスラリーを含浸させたカーボン紙正極であり、硫黄の充填はIII型であった。)

#### 【0126】

硫黄は、0.5モルのリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドおよび約3モ

ルの硫黄を溶解させたテトラエチレングリコールジメチルエーテル溶液 $200\ \mu\text{l}$ を挿入して正極に加えた。正極に溶解硫黄を挿入した後、微孔質セパレータ（実施例1に記載のものと同一）を正極上にのせた。次いで、追加の $20\ \mu\text{l}$ の上記溶解硫黄溶液を微孔質セパレータ上に配置した。次いで、厚さ $0.127\ \text{mm}$ （5ミル、125ミクロン）のリチウム負極膜（FMC / リスコ社、前掲）を微孔質セパレータシート上にのせた。組み立てられたセルを $1.38\ \text{Pa}$ （ $2\ \text{psi}$ ）で圧縮した。

#### 【0127】

このセルを実施例1に記載のものと類似の条件下にテストした。 $1.5\ \text{V}$ のカットオフ電圧に対して用いられた放電率は $500\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、充電率は $90\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。図7は、このセルの各充放電サイクル後の硫黄利用率を示している。グラフから明らかなように、セルの性能は、極めて安定しており、約40%の硫黄利用率で70回以上の充放電サイクルが得られた。

#### 【0128】

#### 実施例4

実施例1に記載のものと類似の条件下に $90\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の放電率で実施例3と同一のセルをテストした。図8は、このセルの硫黄利用率が35回以上の充放電サイクルにわたり約60%であることを示している。

#### 【0129】

#### 実施例5

実施例3に記載のものと類似ではあるが、正極重量が $0.00197\ \text{g}/\text{cm}^2$ であり、230ミクロンの溶解硫黄溶液（実施例3に記載の硫黄溶液と同一）を正極に含浸させたセルを、実施例1に記載のものと類似の条件下にテストした。 $1.5\ \text{V}$ のカットオフ電圧に対して用いられた放電率は $1,000\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、充電率は $500\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。セルに添加されたカソード液の総量は $250\ \mu\text{l}$ であった。図9から明らかなように、このセルの性能は極めて安定しており、約30%の硫黄利用率で30回以上の充放電サイクルが得られた。

#### 【0130】

#### 実施例6

80（重量）%のカーボンブラックと、固体内容物で20重量%のテフロン分散液

の〔デラウェア州ウィルミントン所在のデュポン社 (DuPont Company) 〕とのスラリー組成物を用いて、実施例3に記載のものと類似の正極膜を製造した。(この正極は実施例3に記載のものと類似であるが、但し、正極成分は、活性硫黄、テフロン結合剤およびカーボンブラックであり、この実施例では、固体イオン伝導体またはゲル体イオン伝導体は存在しない。硫黄充填プロセスはIII型である)。得られた正極膜は、重量が約 $0.0039\text{ g/cm}^2$ であり、これを一晚真空乾燥してから、最終的なセルの組み立てのためにアルゴングローブボックスに移した。

#### 【0131】

##### 他の実施態様

上記は、本発明およびその好ましい実施態様を説明するものである。本発明の実施に当たって、当業者は多くの改変および変形を思いつくと予想される。例えば、本発明は、1996年7月26日に出願された「充放電可能な正極」(RECHARGEABLE POSITIVE ELECTRODES)と題する米国特許出願第08/686,609号および1997年3月19日に出願された「充放電可能な電池の過充電保護法」(OVERCHARGE PROTECTION SYSTEMS FOR RECHARGEABLE BATTERIES)と題する米国特許出願第08/782,245号に記載のような過充電保護を提供し得る。そのような改変および変形は特許請求の範囲内に包含される。

#### 【0132】

本明細書に引用された全ての参考文献は全ての目的で参照として本明細書に組み込むものとする。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウム／液体電解質／硫黄セルのブロック図。

【図2A】 本発明の別の実施態様によるリチウム／液体電解質／硫黄セルのブロック図。

【図2B】 本発明のさらに別の実施態様によるリチウム／液体電解質／硫黄セルのブロック図。

【図3A】 本発明に用い得る正極の好ましい製造法のプロセス系統図。

【図3B】 本発明のセルに用いるための硫黄電極の製造に用いられる種々

のスラリー組成物を示す表。

【図4】 本発明に従って行われた種々の実験の結果を示す表。

【図5】 実施例1に記載のセルの各充放電サイクル後の放電電圧限界のグラフ。

【図6】 実施例2に記載のセルの各充放電サイクル後の硫黄利用率のグラフ。

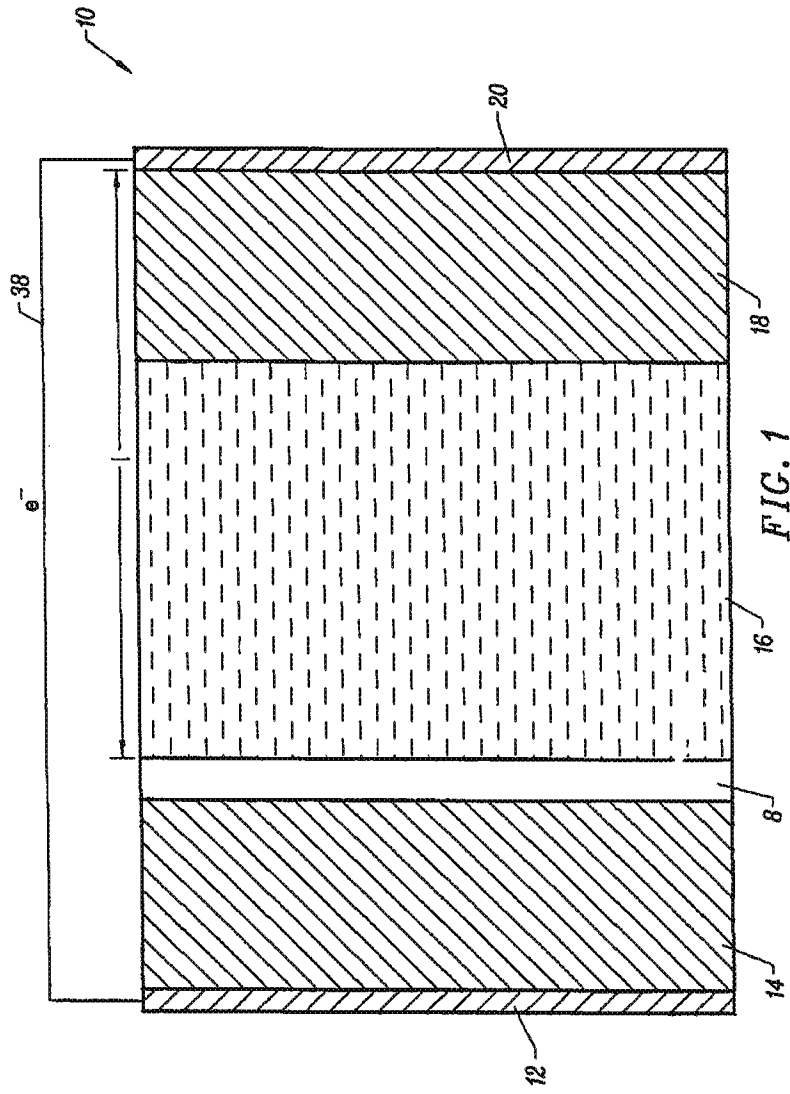
【図7】 実施例3に記載のセルの硫黄利用率対充放電サイクル数のグラフ。  
。

【図8】 実施例4に記載のセルの硫黄利用率対充放電サイクル数のグラフ。  
。

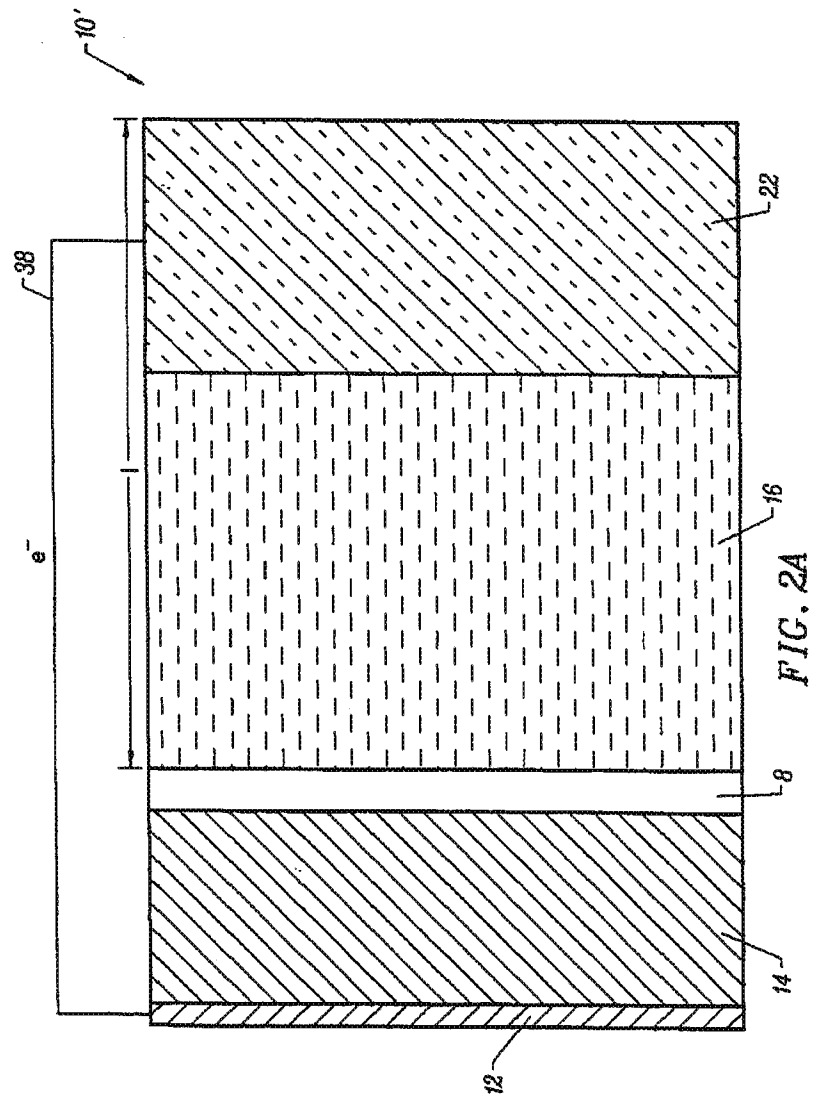
【図9】 実施例5に記載のセルの硫黄利用率対充放電サイクル数のグラフ。  
。

【図10】 実施例6に記載のセルの硫黄利用率対充放電サイクル数のグラフ。  
。

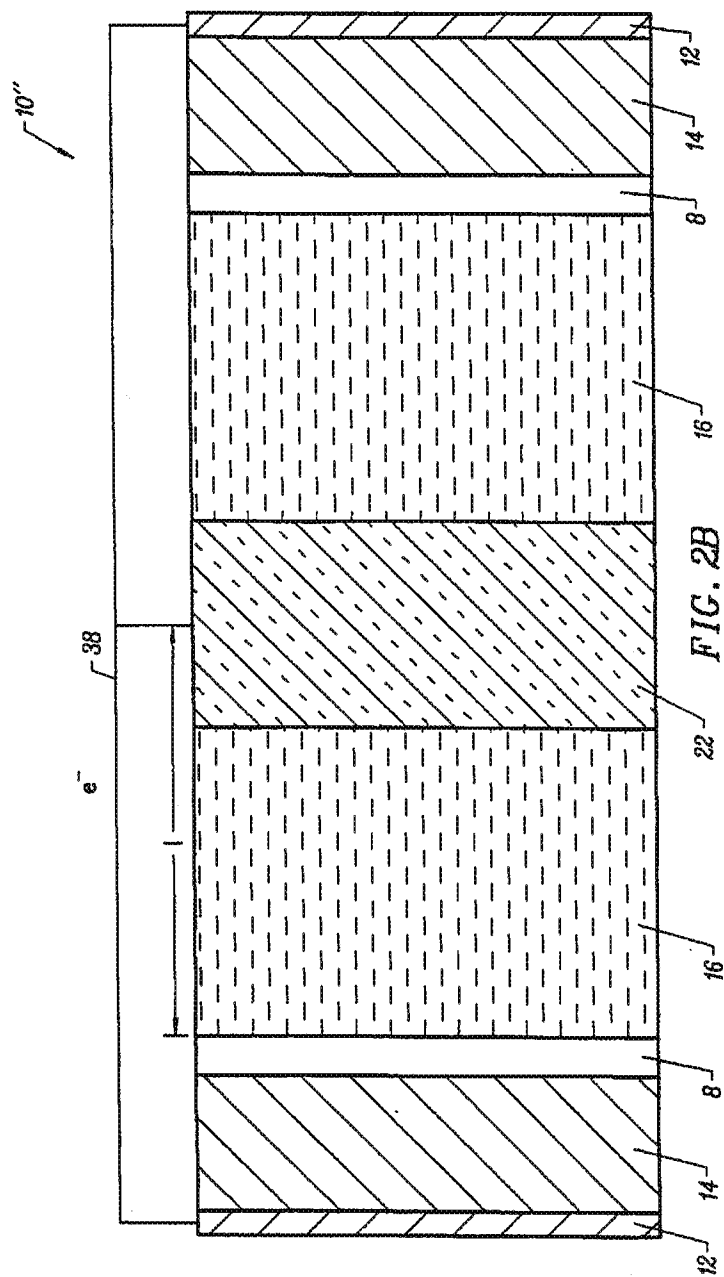
【図1】



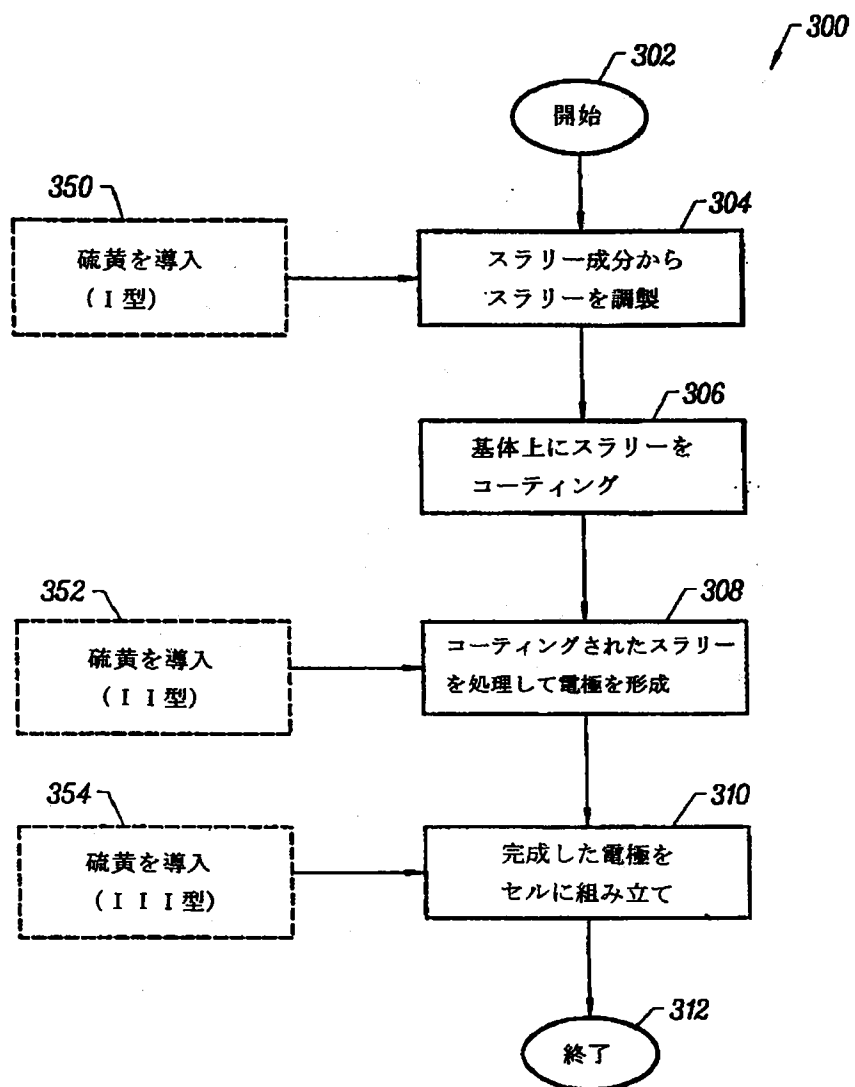
【図2A】



【図2B】



【図3A】



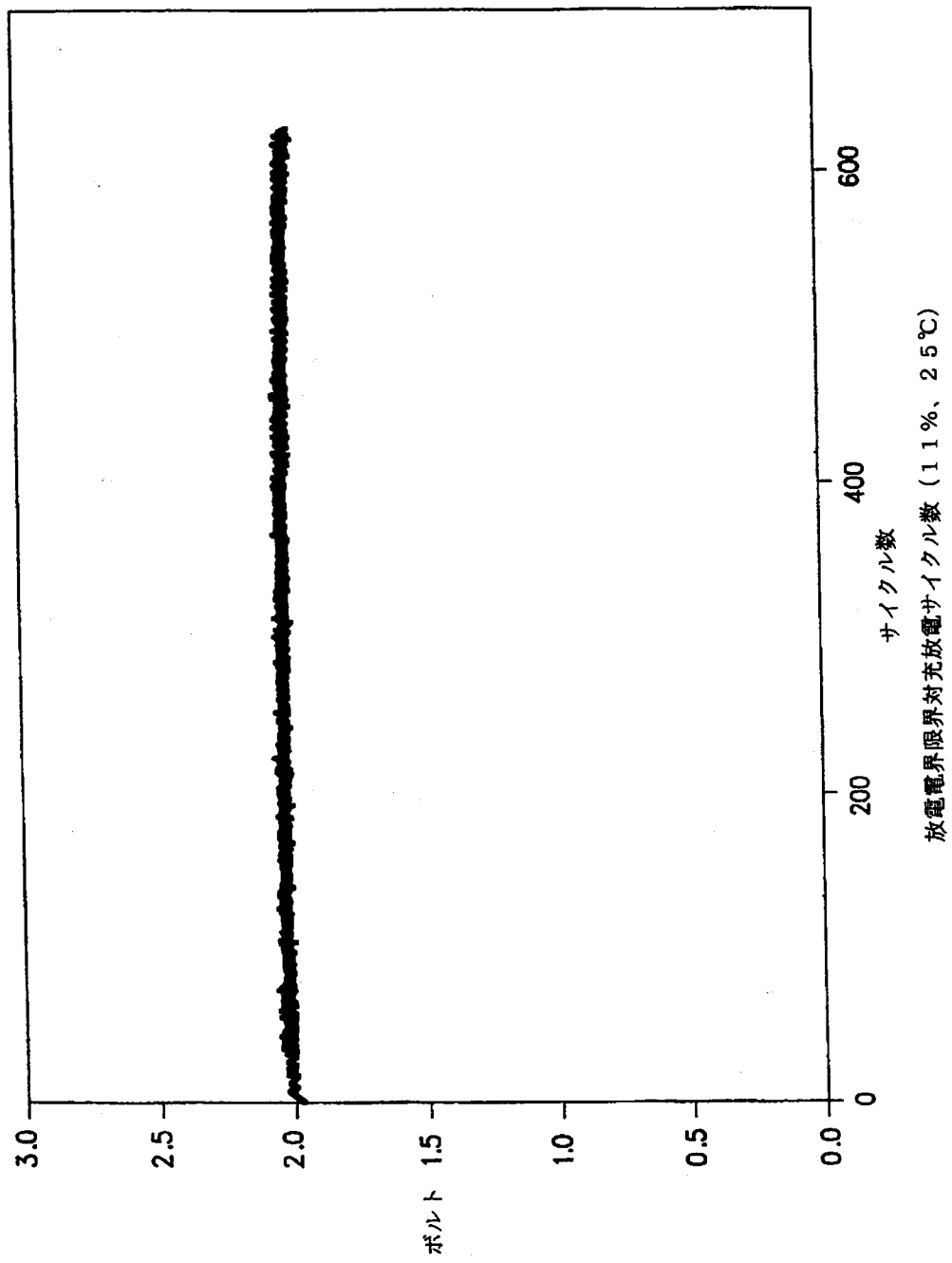
【図3B】

	電気伝導体	重量 %	結合剤 (Mwは、 分子量)	重量 %	分散剤	重量 %	活性硫黄	重量 %	電解溶液塩	重量 %	液体溶媒	固体対 液体の 重量比
スリ- 1 ( ) 内 は入手先	アセチレン ブラック (Chevron)	24%	PEO, Mw=900k (Aldrich)	20%	Brij 35 (Aldrich)	2%	単体 (Aldrich より 昇華)	50%	Li-トリ- フルオロメタン スルホンイミド (HQ-155,3M 社)	4%	7セトニトリル	50:1
スリ- 2	アセチレン ブラック (Chevron)	10%	PEO, Mw=900k (Aldrich)	20%	Brij 35 (Aldrich)	5%	単体 (Aldrich より 昇華)	65%	なし	NA	7セトニトリル	20:1
スリ- 3	アセチレン ブラック (Chevron)	28%	PEO, Mw=900k (Aldrich)	20%	Brij 35 (Aldrich)	2%	単体 (Aldrich より 昇華)	50%	なし	NA	7セトニトリル	20:1
スリ- 4	アセチレン ブラック (Chevron)	70%	PEO, Mw=900k (Aldrich)	25%	Brij 35 (Aldrich)	5%	なし	NA	なし	NA	7セトニトリル	20:1
スリ- 5	グラファイト トフレーク (Asbury Graphite)	70%	PEO, Mw=900k (Aldrich)	25%	Brij 35 (Aldrich)	5%	なし	NA	なし	NA	7セトニトリル	20:1
スリ- 6	XC-72 (Cabot)	70%	PEO, Mw=900k (Aldrich)	25%	Brij 35 (Aldrich)	5%	なし	NA	なし	NA	7セトニトリル	20:1
スリ- 7	アセチレン ブラック (Chevron)	80%	テフロン (商標) (デュポン)	20%	なし	NA	なし	NA	なし	NA	477 ポリ 7Nコール	30:1

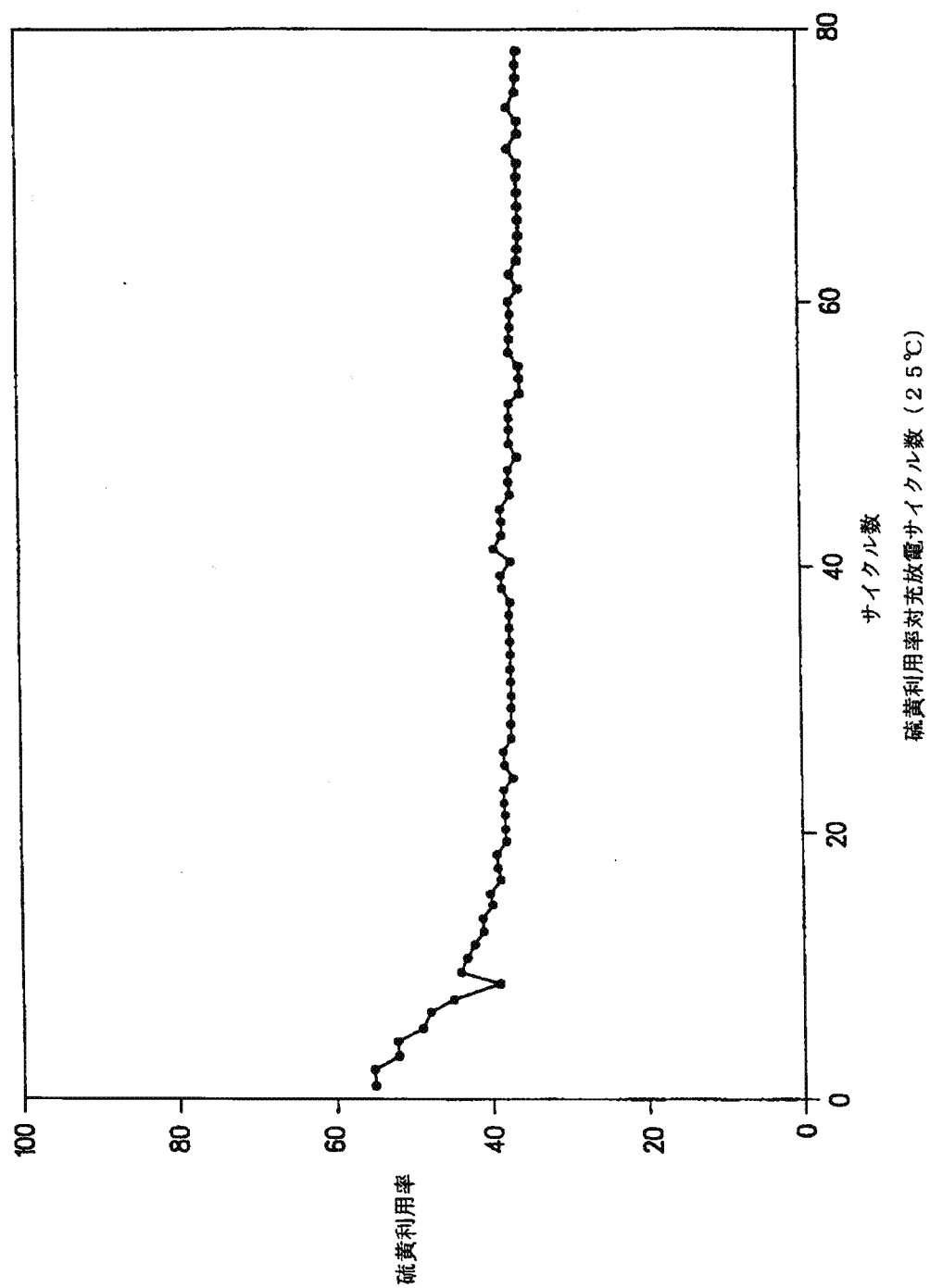
【図4】

実施例	最大利用率 (%)	サイクル中の利用率 (%)	サイクル数	放電率 $\text{mA} / \text{cm}^2$
1	11%	11%	600+	~0.1
2	~55%	~40%	70+	~0.1
3	~50%	~40%	70+	0.5
4	65%	~60%	35+	~0.1
5	~35%	~30%	30+	1.0
6	50%	~40%	50+	0.5

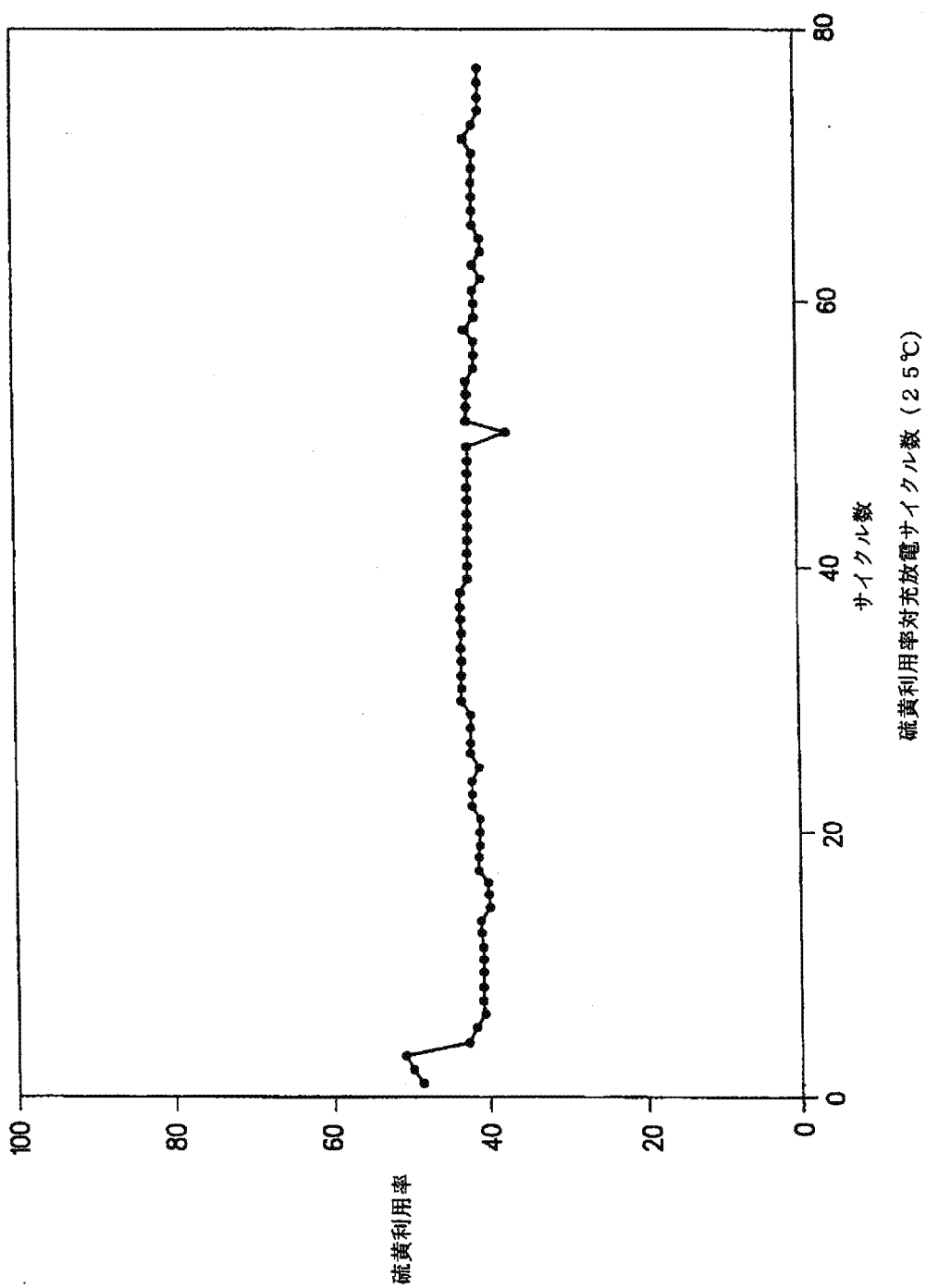
【図5】



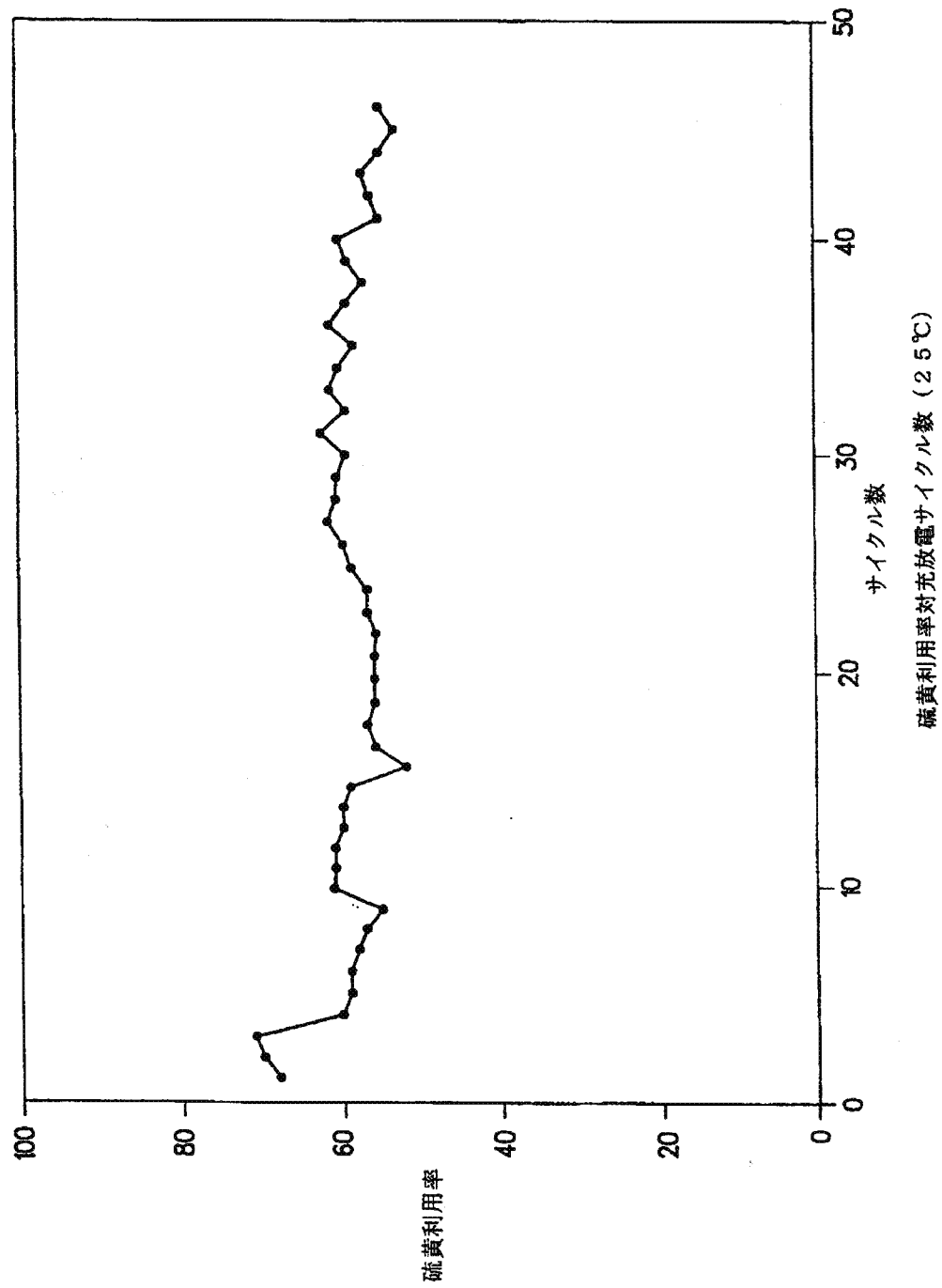
【図6】



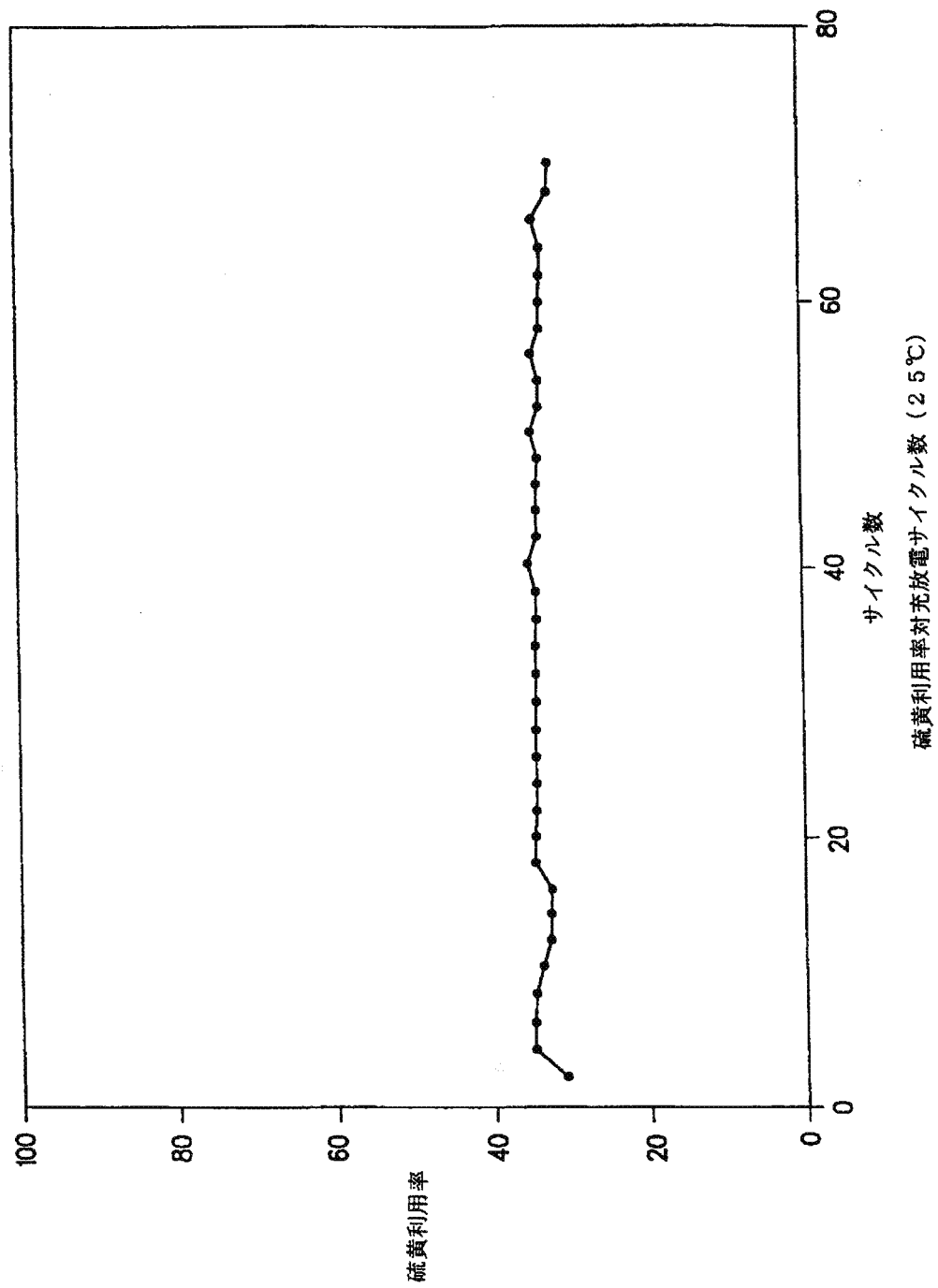
【図7】



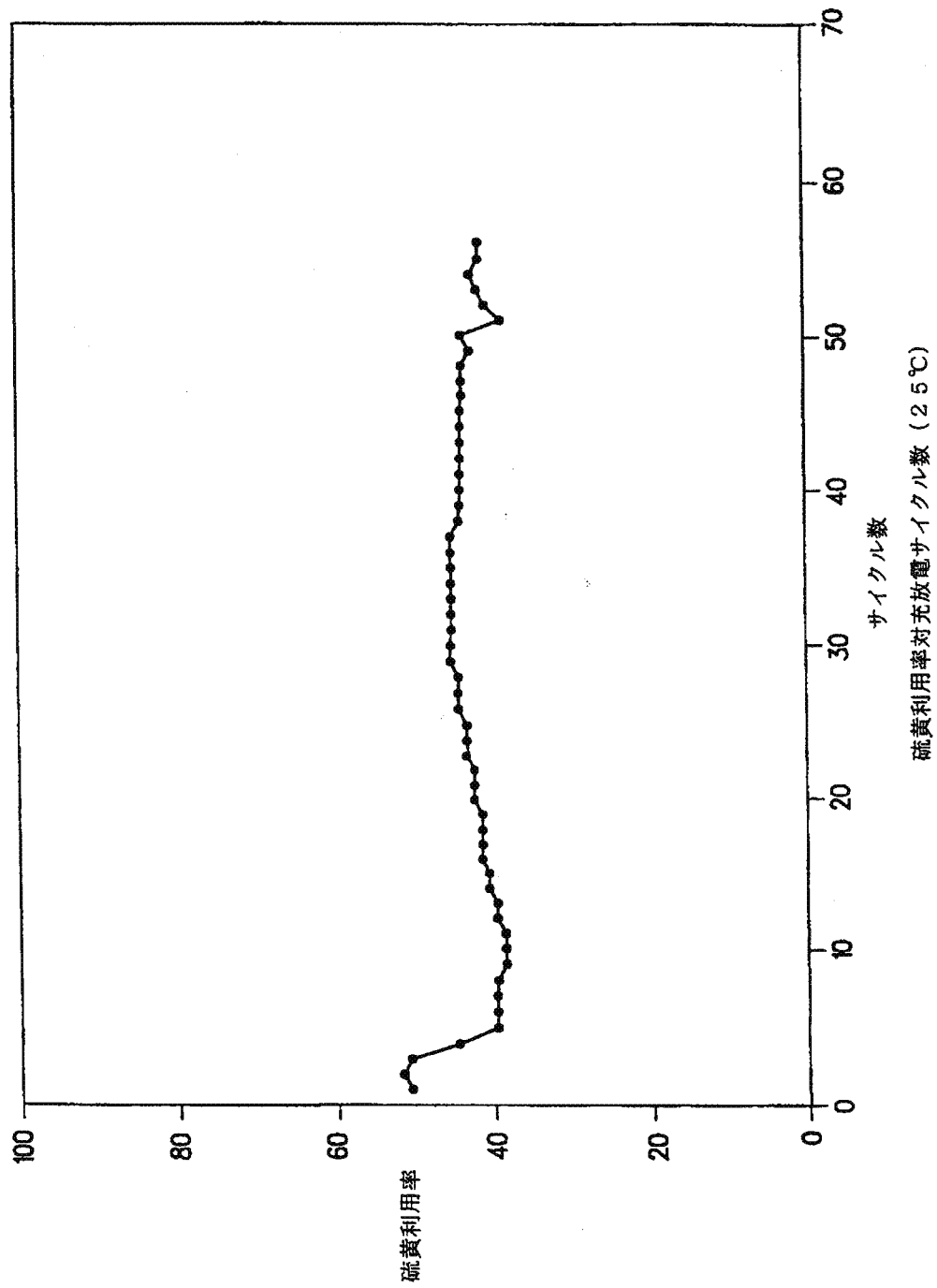
【図8】



【図9】



【図10】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 HO1M10/40		International Application No PCT/US 98/21067
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 HO1M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 523 179 A (CHU MAY-YING) 4 June 1996 cited in the application  see column 6, line 8-63 - column 11, line 27-42; claims 42-52; figures 1,2,6,7	1-3, 6-22, 27-29,42
Y	TOBISHIMA S ET AL: "Study on the reduction species of sulfur by alkali metals in nonaqueous solvents" ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 42, no. 6, 1997, page 1019-1029 XP004016985 see abstract see page 1020, column 1, line 3 - column 2, paragraph 3 see page 1028, column 1, paragraph 2 - page 1029, column 1, paragraph 1  -/-	1-3, 6-22, 27-29,42
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<sup>a</sup> Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  15 February 1999		Date of making of the international search report  19/02/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5018 Patankaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 346-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer  De Vos, L

Form PCT/ISA/216 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 98/21067

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 124 388 A (DU PONT) 22 September 1972 see page 3, line 14 - page 4, line 27; claims 1-11	1,7-9, 11,12
X	PELED E ET AL: "RECHARGEABLE LITHIUM-SULFUR BATTERY (EXTENDED ABSTRACT)" JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 26, no. 3 / 04, 16 May 1989, pages 269-271, XP000235176 see the whole document	29,42-50
A	GB 2 084 391 A (UNIV RAMOT) 7 April 1982 see page 1, line 43 - page 2, line 60; claims 1-8	1,4,11, 42-50
A	FR 2 014 610 A (DU PONT) 17 April 1970 see page 2, line 5 - page 5, line 13	1,4,5,11
A	US 3 907 591 A (LAUCK HELMUT) 23 September 1975 cited in the application see column 1, line 32 - column 2, line 19	1,9-12, 14,42

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/21067

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5523179 A	04-06-1996	AU 3888295 A	17-06-1996
		BR 9506539 A	28-10-1997
		CA 2181822 A	30-05-1996
		CN 1144017 A	26-02-1997
		EP 0739544 A	30-10-1996
		JP 9511615 T	18-11-1997
		WO 9616450 A	30-05-1996
		US 5532077 A	02-07-1996
		US 5582623 A	10-12-1996
		US 5686201 A	11-11-1997
		US 5789108 A	04-08-1998
		US 5814420 A	29-09-1998
FR 2124388 A	22-09-1972	CA 970028 A	24-06-1975
		DE 2205099 A	19-10-1972
		GB 1353113 A	15-05-1974
		JP 54016623 A	07-02-1979
		NL 7201194 A,B,	07-08-1972
GB 2084391 A	07-04-1982	DE 3136820 A	16-06-1982
		FR 2490881 A	26-03-1982
		JP 57145272 A	08-09-1982
		US 4410609 A	18-10-1983
FR 2014610 A	17-04-1970	DE 1935941 A	13-08-1970
		GB 1217306 A	31-12-1970
		US 3546022 A	08-12-1970
US 3907591 A	23-09-1975	DE 2165634 A	05-07-1973
		FR 2165876 A	10-08-1973
		GB 1411270 A	22-10-1975
		JP 48077328 A	17-10-1973

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 デイヨンゲ、ルートガート ツェー、  
アメリカ合衆国 94549 カリフォルニア  
州 ラファイエット アカレーンズ ロー  
ド 910

(72)発明者 ヴィスコ、スティープン ジェイ、  
アメリカ合衆国 94703 カリフォルニア  
州 パークレー カリフォルニア ストリ  
ート 2336

(72)発明者 カッツ、ブルース ディ、  
アメリカ合衆国 94618 カリフォルニア  
州 オークランド クリフトン ストリー  
ト 225

Fターム(参考) 4C022 NA01 NA02 NA04  
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK05 AL12  
AL13 AM02 AM04 BJ04 DJ08  
EJ04 EJ13 HJ02 HJ04 HJ10  
HJ17 HJ19  
5H050 AA02 AA07 AA08 CA11 CB12  
DA10 EA08 EA23 HA02 HA04  
HA10 HA17 HA19

【要約の続き】

挙げられる。これらはリチウムイオンの溶媒和を支援する。アクセプター溶媒の例には、アルコール類、グリコール類およびポリグリコール類が含まれる。これらは硫化物アニオンおよび多硫化物アニオンの溶媒和を支援する。